

**„Höherkoordinierte Komplexverbindungen des Siliciums,
Germaniums und Zinns mit chiralen O,N,O'-Liganden“**

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.,

vorgelegt

von Frau Diplom-Chemikerin Sabine Fels

geboren am 13.12.1982 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Edwin Kroke, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. habil. Monika Mazik, Freiberg

Tag der Verleihung: 09. September 2016

„Der wissenschaftliche Fortschritt auf breiter Front ist das Ergebnis des freien Spiels unabhängiger geistiger Kräfte, die bei ihrer Arbeit auf selbst gewählten Gebieten von ihrer Neugierde nach der Erforschung des Unbekannten getrieben werden.“

(Vannevar Bush, 1945)

Für Gerhard, Hotte und Hegi

*„Wir brauchen unsere Kinder nicht erziehen,
sie machen uns sowieso alles nach.“*

(Karl Valentin)

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungsverzeichnis.....	4
2	Einleitung und Problemstellung	8
2.1	Silicium und seine Verbindungen	8
2.2	Hyperkoordinierte Siliciumverbindungen mit multidentaten heteroatomhaltigen Ligandsystemen	9
2.3	Problemstellung	12
3	Ergebnisse und Diskussion	15
3.1	Synthese der O,N,O'-Liganden	15
3.1.1	Synthese der Liganden des Typs <i>N</i> -Salicylidenaminosäure	15
3.1.2	Synthese der Liganden des Typs <i>N</i> -(2-Hydroxy-1-naphthyliden)-aminosäure	18
3.1.3	Synthese der Liganden mit 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon	26
3.1.4	Synthese der Liganden mit Acetylaceton.....	28
3.2	Synthese der Komplexverbindungen.....	30
3.2.1	Synthese von Komplexen mit 2-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]-phenol bzw. 1-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]naphthalen-2-ol.....	30
3.2.2	Synthese von Komplexen mit <i>N</i> -Salicylidenaminosäure-Liganden	35
3.2.2.1	Siliciumkomplexe mit <i>N</i> -Salicylidenaminosäure-Liganden.....	35
3.2.2.2	Zinnkomplexe mit <i>N</i> -Salicylidenaminosäure-Liganden.....	38
3.2.3	Komplexe mit <i>N</i> -[1-(2-Hydroxyphenyl)ethyliden]aminosäure-Liganden	43
3.2.4	Komplexe mit Liganden des Typs <i>N</i> -[(2-Hydroxy-4-methoxyphenol)-phenylmethylen]aminosäure	46
3.2.5	Komplexe mit <i>N</i> -(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure-Liganden .	49
3.2.5.1	Siliciumkomplexe mit <i>N</i> -(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure-Liganden	49
3.2.5.1.1	Synthese der fünffachkoordinierten Komplexe.....	49
3.2.5.1.2	Synthese der sechsfachkoordinierten Komplexe.....	58
3.2.5.2	Zinnkomplexe mit <i>N</i> -(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure-Liganden	60
3.2.6	Komplexe mit <i>N</i> -(2-Hydroxy-1-naphthyliden)valin	62
3.2.6.1	Überblick zu den durchgeführten Komplexsynthesen.....	62
3.2.6.2	Siliciumkomplexe	63
3.2.6.3	Germaniumkomplexe.....	68
3.2.6.4	Zinnkomplexe	71

3.2.6.5	Vergleich von Si-, Ge- und Sn-Komplexverbindungen.....	78
3.2.6.6	Weitere höherkoordinierte Siliciumkomplexe.....	79
3.2.7	Komplexe mit 4-Iminopent-2-en-2-olat-Struktureinheit	84
3.2.7.1	Allgemeine Synthese fünffachkoordinierter Komplexe	84
3.2.7.2	Struktureigenschaften der Siliciumkomplexe.....	85
3.2.7.3	Struktureigenschaften der Germanium- und Zinnkomplexe	91
3.2.7.4	Siliciumkomplex K93 – Tief-, Mittel- und Hochtemperaturform	94
3.2.7.5	Synthese eines sechsfachkoordinierten Komplexes	98
3.2.8	Hydrosilierungsreaktionen der Komplexe K53 und K89.....	99
3.3	UV/Vis-Eigenschaften ausgewählter Liganden und höherkoordinierter Siliciumkomplexe.....	101
3.4	Quantenchemische Berechnungen	106
3.4.1	Verwendete quantenchemische Methoden.....	106
3.4.2	Berechnungen an einfachen Modellverbindungen vier-, fünf- und sechsfachkoordinierter Siliciumverbindungen.....	109
3.4.3	Analyse der ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -NMR-Tensorkomponenten an ausgewählten Komplexverbindungen	115
4	Zusammenfassung und Ausblick	132
5	Experimentelle Methoden.....	136
5.1	Analytische und experimentelle Methoden	136
5.2	Quantenchemische Methoden	140
5.3	Synthese der Liganden	144
5.3.1	Synthese der Liganden des Typs <i>N</i> -Salicylidenaminosäure	144
5.3.2	Synthese der Natriumsalze der Liganden des Typs <i>N</i> -Salicylidenaminosäure	146
5.3.3	Synthese des Natriumsalzes von <i>N</i> -[1-(2-Hydroxyphenyl)-ethyliden]glycin	154
5.3.4	Synthese der Liganden des Typs <i>N</i> -(2-Hydroxy-1-naphthyliden)-aminosäure	155
5.3.5	Synthese der Natriumsalze von Liganden des Typs <i>N</i> -(1-Methyl-3-oxo-1-buten-1-yl)aminosäure	162
5.3.6	Synthese des Natriumsalzes von <i>N</i> -[(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-phenylmethyl]glycin	165
5.3.7	Synthese der Liganden 2-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]phenol und 1-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]naphthalen-2-ol	166

5.4	Synthese der Silicium-, Germanium- und Zinnkomplexe	168
5.4.1	Synthese der Komplexe mit Liganden vom Typ Natrium- <i>N</i> -salicylidenaminosäure	168
5.4.2	Synthese des Siliciumkomplexes mit Natrium- <i>N</i> -[1-(2-Hydroxyphenyl)ethyliden]alanin	171
5.4.3	Synthese der Komplexe mit Liganden vom Typ <i>N</i> -(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure	173
5.4.3.1	Pentakoordinierte Komplexe	173
5.4.3.2	Hexakoordinierte Komplexe	184
5.4.4	Komplexe mit L22	187
5.4.5	Synthese der Siliciumkomplexe mit den Natriumsalzen der Liganden des Typs <i>N</i> -(1-Methyl-3-oxo-1-buten-1-yl)aminosäure	198
5.4.6	Synthese des Siliciumkomplexes mit dem Liganden <i>N</i> -[(2-Hydroxy-4-methoxyphenol)phenylmethylen]glycin	207
5.5	Hydrosilierungsreaktionen	208
6	Anhang.....	210
6.1	Formelindex	210
6.1.1	Übersicht der eingesetzten Aminosäuren.....	210
6.1.2	Übersicht der Liganden	211
6.1.3	Übersicht der Komplexe	215
6.2	Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen	223
6.3	Berechnungsformeln	238
6.4	Tabellen zu quantenchemischen Berechnungen.....	238
7	Literaturverzeichnis	249
8	Danksagung.....	262
9	Eidesstattliche Erklärung	263
10	Liste der Publikationen, Vorträge und Poster	264

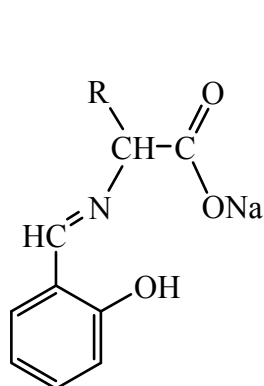
1 Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
acac	Acetylacetonat
AcPh	2-Hydroxyacetophenon
Ala	L-Alanin
ar	am Aromaten
Arg	L-Arginin
AS	Aminosäure
B3LYP	3-Parameter-Hybrid-Austauschfunktional nach <i>Becke</i> und Korrelationsfunktional nach <i>Lee, Yang</i> und <i>Parr</i> (DFT-Funktional)
B3PW91	3-Parameter-Hybrid-Austauschfunktional nach <i>Becke</i> und Korrelationsfunktional nach <i>Perdew</i> und <i>Wang</i> 1991 (DFT-Funktional)
BLYP	Austauschfunktional nach <i>Becke</i> und Korrelationsfunktional nach <i>Lee, Yang</i> und <i>Parr</i> (DFT-Funktional)
BP86	Austauschfunktional nach <i>Becke</i> und Korrelationsfunktional nach <i>Perdew</i> 1986 (DFT-Funktional)
br	breit (Singulett-Signal)
Bu	Butyl
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CHCl ₃	Chloroform
CP/MAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
CSA	Chemical Shift Anisotropy
CSD	Cambridge Structural Database
d	Dublett
dd	doppeltes Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DGDZVP	Density <i>Gauss</i> Double-Zeta Valence Polarized
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMFIT	Programm zur FK-NMR Spektrendekonvolution (<i>Dominique Massiot</i> Fit)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	deutertes Dimethylsulfoxid

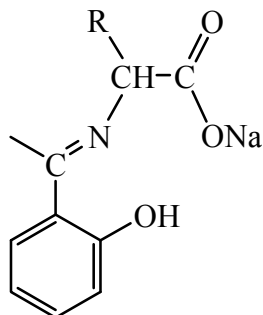
E	Ebene
EA	Elementaranalyse
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
exp.	experimentell
FK	Festkörper
F _p	Schmelzpunkt
GIAO	Gauge Invariant Atomic Orbital
Gly	Glycin
HBA	<i>Herzfeld-Berger</i> Analyse
HBMAS	<i>Herzfeld-Berger</i> MAS Auswertung
HCl	Chlorwasserstoff
HCTH407	DFT-Funktional nach <i>Hamprecht, Cohen, Tozer</i> und <i>Handy</i> (Testrechnungen mit 407 Molekülen)
Hex	Hexyl
HF	<i>Hartree-Fock</i> -Methode (<i>ab initio</i> -Methode)
His	L-Histidin
HMBP	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
HNEt ₃ Cl	Triethylammoniumchlorid
IR	Infrarot (-Spektroskopie)
Leu	L-Leucin
m	Multipllett
MAS	Magic Angle Spinning
Max.	Maximum
Me	Methyl
MeOH	Methanol
Met	L-Methionin
Min.	Minimum
mm	mehrere Multipletts
MP2	<i>Møller-Plesset</i> Störungstheorie 2. Ordnung (<i>ab initio</i> -Methode)
NBO	Natural Bond Orbital
NEt ₃	Triethylamin
ⁿ J _{XY}	Kopplungskonstante der Kerne X und Y über n Bindung(en)

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
Phe	L-Phenylalanin
Phegly	D(-)-2-Phenylglycin
ppm	parts per million
Pr	Propyl
q	Quartett
qui	Quintett
<i>R</i>	<i>rectus</i> (rechts)
RF	Rückfluss
RKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>S</i>	<i>sinister</i> (links)
Sal	Salicylaldehyd
Ser	L-Serin
SiCl ₄	Siliciumtetrachlorid
SVWN5	<i>Slater</i> -Austauschfunktional und Korrelationsfunktional Nummer 5 nach <i>Vosko</i> , <i>Wilk</i> und <i>Nusair</i> (DFT-Funktional)
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
Thr	L-Threonin
TMS	Tetramethylsilan
Trp	L-Tryptophan
Tyr	L-Tyrosin
UV/Vis	Ultra Violet/ Visible (-Spektroskopie)
Val	L-Valin
α	Drehwinkel
δ	chemische Verschiebung (in ppm)
κ	Schräge
σ	chemische Abschirmung (in ppm)
τ	Geometrieparameter
Ω	Anisotropie

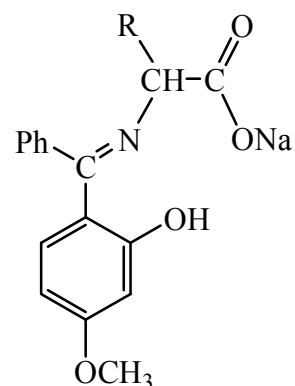
Die Bezeichnung der Liganden wird nachfolgend wiedergegeben. Entsprechend der eingesetzten Aminosäure (**AS**) wird die Abkürzung **AS** durch Gly (Glycin), Ala (Alanin) etc. (siehe Kapitel 6.1.1) ersetzt.



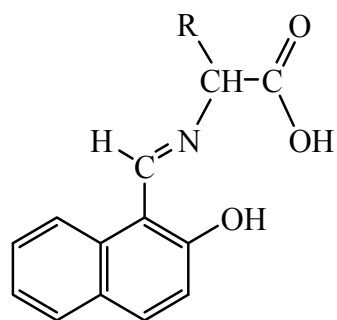
Sal-ASNa



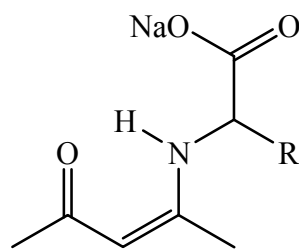
AcPh-ASNa



HMBP-ASNa



Naph-AS



acac-ASNa

2 Einleitung und Problemstellung

2.1 Silicium und seine Verbindungen

Das Element Silicium hat etwa 26,3 % Masseanteil an der Erdkruste^[1]. Damit steht Silicium in der Elementhäufigkeit an zweiter Stelle nach Sauerstoff. Somit ist es nicht verwunderlich, dass zahlreiche Mineralien Siliciumatome enthalten wie z. B. Quarz (SiO_2) oder Silikate wie Beryll, Glimmer, Olivin oder Turmalin^[1].

Dennoch besitzt Silicium im menschlichen Körper nur eine geringe Präsenz von ungefähr 20 mg pro Kilogramm Körpergewicht. Dessen ungeachtet kommen diesen Verbindungen essentielle Bedeutungen im humanen Organismus zu. Unter anderem werden der Zellstoffwechsel und der Zellaufbau aktiviert, der Alterungsprozess in Geweben gehemmt und das Immunsystem angeregt^[2]. Bei einigen Lebewesen, darunter stellen die bekanntesten Kieselalgen, Schwämme und Radiolarien dar, besitzt Silicium eine noch viel größere Bedeutung. Diese können siliciumdioxidhaltige Strukturen erzeugen^[3]. So gewinnen Kieselalgen das Silicium aus löslicher Kieselsäure im Wasser, wodurch die Hüllen der Zellen aus Siliciumdioxid aufgebaut werden können^[4].

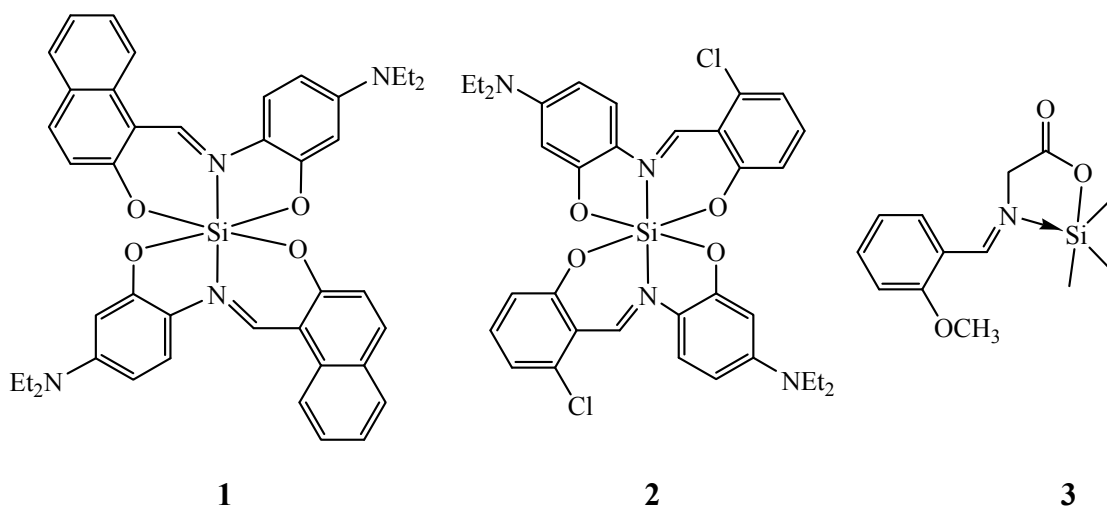
Neben diesen wichtigen Funktionen von Siliciumverbindungen für manche Lebewesen wird Silicium auch für industrielle Anwendungen benötigt. Das Halbleitermaterial Silicium ersetzte Germanium als Bestandteil von Transistoren^[5] und dient somit als materielle Grundlage für die heutige Elektro- bzw. Informationstechnik. Zudem sollte dieses Element auch bei den Freunden regenerativer Energien insbesondere der Photovoltaik hohes Ansehen besitzen, da es zur Herstellung von Solarzellen genutzt wird^[6]. Neben diesem altbewährten System der siliciumbasierten Solarmodule wurde bereits die Wirksamkeit höherkoordinierter Siliciumkomplexe für Dünnschicht-Solarzellen untersucht^[7]. Polysilane wie auch Polysiloxane (Silikone) gehören zu den wichtigsten anorganischen Polymeren. Polysilane besitzen in ihrer Grundkette nur Siliciumatome, wodurch eine Delokalisierung von Sigma-Elektronen entlang dieser Polymerhauptkette auftritt. Die daraus entstehenden elektronischen und photochemischen Eigenschaften ermöglichen die Verwendung als Photoresist in der UV-Mikrolithographie oder als Photoinitiatoren^[8]. Silikone weisen feste Bindungen zwischen den Silicium- und Sauerstoffatomen auf und sind dadurch u. a. thermisch belastbar, biegsam, chemisch

inert und ungiftig, wodurch vielfältige Anwendungen möglich sind. Je nach Kettenlänge und Verzweigungen können Polysiloxane dünnflüssig, gummi- oder harzartig vorliegen und als Schmieröle, Heizbäder, Imprägniermittel, Dichtungsmaterialien, medizinische Implantate etc. zum Einsatz kommen. Silicium-Sauerstoffbindungen sind nicht nur wichtige Strukturmerkmale der Polysiloxane, sondern auch der Silikate. Silikate sind Salze verschiedener Kieselsäuren und dienen als Grundlage für wichtige Produkte wie Glas, Porzellan oder Zement^[9]. Die Silikatkeramik gilt als ältester Vertreter keramischer Werkstoffe^[10]. Jedoch werden heutzutage keramische Hochleistungswerkstoffe für extreme Anforderungen benötigt, die durch Verwendung von Siliciumcarbid wie auch Siliciumnitrid realisiert werden können^[11]. Zudem besitzen siliciumhaltige Verbindungen weitere interessante Eigenschaften. Der Austausch von Kohlenstoff durch Silicium in Molekülen, die als Duftstoffe eingesetzt werden, brachte eine Änderung der Duftnote hervor^[12]. Hingegen könnten siliciumhaltige dipeptidische Verbindungen als Süßstoffe verwendet werden^[13]. Zudem eröffnet sich durch den Si-C-Austausch ein großes Feld an neuen Medikamenten für verschiedenste Therapiezwecke^[14]. So besitzen siliciumhaltige Derivate von Retinoiden pharmazeutisches Potenzial^[15]. Weitere Anwendungsmöglichkeiten für höherkoordinierte Siliciumverbindungen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

2.2 Hyperkoordinierte Siliciumverbindungen mit multidentaten heteroatomhaltigen Ligandsystemen

Vierfach koordinierte Siliciumverbindungen sind bereits sehr gut untersucht^[16]. Die Herstellung der ersten fünffachkoordinierten Siliciumverbindung gelang 1966 *R. Müller* und *C. Dathe* durch die Synthese des Fluorosilicates $[\text{Et}_4\text{N}]^+ [\text{MeSiF}_4]^-$ ^[17], was den Auftakt von Synthesen vielfältiger höherkoordinierter Siliciumspezies^[18] bildete. Die Höherkoordination des Siliciumatoms wird bei dem eben genannten Fluorosilicat durch die Koordination von Anionen an vierfach koordiniertes Silicium realisiert. Des Weiteren können aber auch durch inter- bzw. intramolekulare Koordination von beispielsweise N- und O-Donoren höherkoordinierte Komplexe dargestellt werden. Dabei wird die Erweiterung der Koordinationssphäre am Siliciumatom intramolekular durch sterische Einflüsse erzwungen^[19] oder durch die

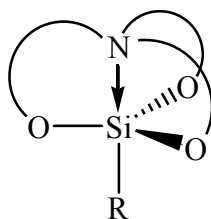
hohe Donorstärke frei rotierbarer Donorfunktionen begünstigt^[20]. Aufgrund ihrer Eigenschaften und möglicher industrieller Anwendungen wurden Siliciumkomplexe mit O,N- bzw. O,N,O'-Ligandsystemen bereits eingehender untersucht. In Schema 1 werden Komplexverbindungen aufgezeigt, die in der Photovoltaik (**1**)^[7] als Farbstoff (**2**)^[21] oder auch als antimikrobielle Verbindung (**3**)^[22] zum Einsatz kommen könnten.



Schema 1

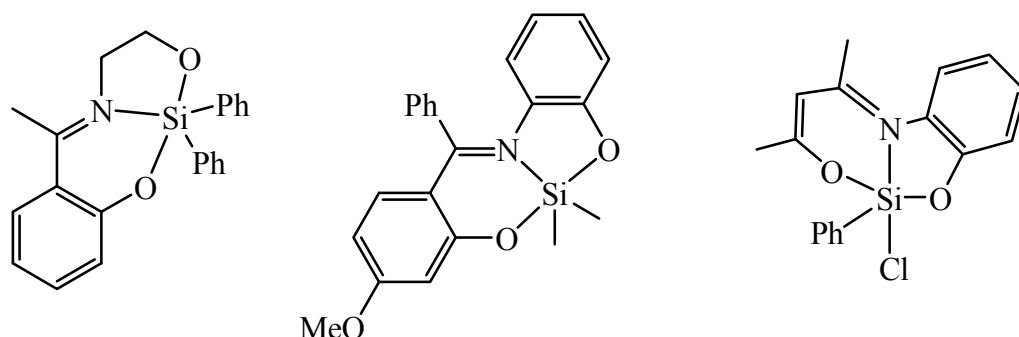
Die antibakterielle Wirksamkeit konnte bei weiteren Siliciumkomplexen mit Liganden aus einem Aminosäure-Salicylaldehyd-Derivat bestätigt werden^[23]. Untersuchungen von *M. Jain et al.* brachten bei silicium- bzw. zinnhaltigen Komplexen mit Sulfonamid-Imin-Liganden neben den antimikrobiellen zusätzlich nematizide und insektizide Eigenschaften hervor^[24].

Silatrane, deren Grundgerüst in Schema 2 wiedergegeben wird, stellen eine weitere interessante Verbindungsklasse^[25] dar, die eine weit gefächerte biologische Aktivität^[26] aufzeigen. Es existieren sowohl ungiftige Silatrane, welche bei der Proteinbiosynthese eine Rolle spielen, als auch Verbindungen, die u. a. neurotropische oder antisklerotische Eigenschaften aufweisen oder in Insektenschutzmitteln zum Einsatz kommen könnten^[27].



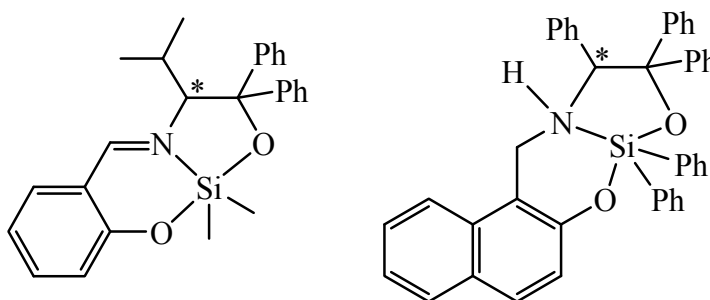
Schema 2

Weitere Siliciumkomplexe mit tridentaten Liganden ^[28], bei denen die Aufklärung von Struktur- und Bindungsverhältnissen im Vordergrund stand, werden in Schema 3 aufgezeigt.



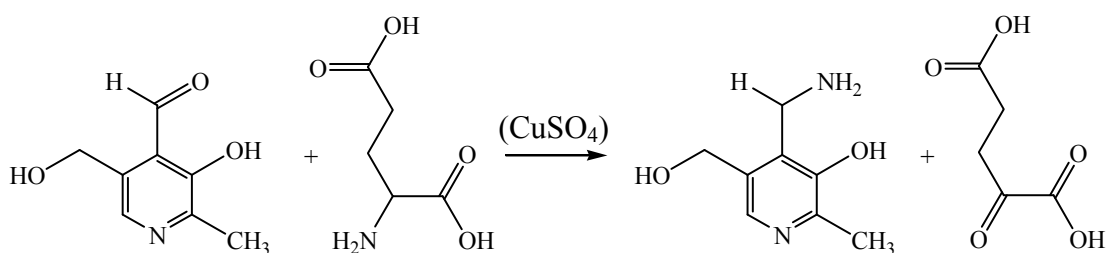
Schema 3

Durch die Einführung chiraler Struktureinheiten in höherkoordinierten Siliciumkomplexen (Schema 4 ^[29]) eröffnen sich weitere Anwendungsmöglichkeiten.



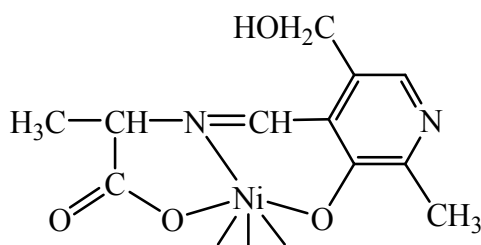
Schema 4

So sind höherkoordinierte Siliciumkomplexe beim intramolekularen Chiralitäts-transfer von Silicium zum Kohlenstoff beteiligt ^[30]. Zudem können Aminosäure-*Schiff*-Basen-Metallkomplexe als Modellsysteme für komplexe Naturstoffe verwendet werden, wie z. B. *N*-Pyridoxylidenaminosäure-Verbindungen ^[31, 32], die wichtige Zwischenprodukte in biologischen Aminierungsprozessen darstellen ^[33]. Weiterhin können durch Metallionen Transaminierungsreaktionen, bei denen Vitamin B₆ beteiligt ist, katalysiert werden. In Schema 5 wird eine solche Transaminierungsreaktion am Beispiel der Reaktion von Pyridoxal und Glutaminsäure zu Pyridoxamin und α -Ketoglutarsäure aufgezeigt, wobei Kupfersulfat als Katalysator eingesetzt werden kann ^[34].



Schema 5

Dabei treten die Metallkomplexe der *Schiff*-Basen, die Aminosäure-Struktureinheiten aufweisen, als Intermediate in den Transaminierungsreaktionen unter Beteiligung von Vitamin B₆ auf. In Schema 6 wird die postulierte Struktur des Intermediates im System Nickel-Pyridoxal-Alanin dargestellt ^[35].



Schema 6

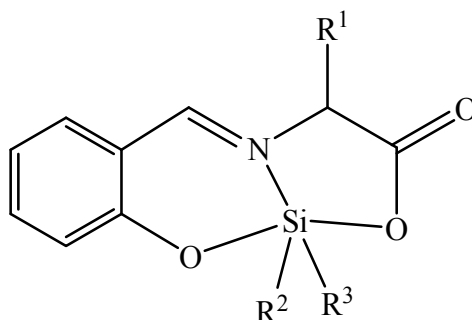
Weitere Modellreaktionen wie z. B. Protonenaustausch-, Racemisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen wurden ebenfalls untersucht, wobei Vitamin B₆-Derivate als Coenzyme beschrieben werden ^[36].

Die in diesem Kapitel aufgeführten höherkoordinierten Komplexe wurden aufgrund der vorrangigen Koordination mit Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen ausgesucht. Die Review-Artikel von *J. Wagler*, *U. Böhme* und *E. Kroke* bzw. *A. A. Nikolin* und *V. V. Negrebetsky* ^[37] zeigen zudem die große Vielfalt von höherkoordinierten Siliciumverbindungen.

2.3 Problemstellung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit soll auf der Synthese hyperkoordinierter Siliciumverbindungen liegen, die in Schema 7 dargestellt sind. Dabei wird das Zentralatom durch einen *Schiff*-Base-Liganden koordiniert. Der Rest R^1 wird durch Verwendung verschiedener Aminosäuren bestimmt. Bei den Resten R^2 und R^3

handelt es sich um Organylreste, wie beispielsweise Methyl-, Phenyl- oder Vinylgruppen.



Schema 7

Dieser spezielle Typ von Verbindungen ist in der Literatur bisher nur unzureichend beschrieben. *M. Nath* und *S. Goyal* konnten zwar höherkoordinierte Siliciumverbindungen mit Liganden vom Naphthylidenamino-säure-Typ herstellen^[38], jedoch wurden bis jetzt noch keine Einkristallstrukturen veröffentlicht*. Neben der Charakterisierung mittels spektroskopischer Methoden wurden diese Verbindungen auf ihre antimikrobiellen wie auch fungiziden Eigenschaften untersucht. Dabei konnte eine gute Wirksamkeit der Komplexe nachgewiesen werden.

Die Synthese der Liganden soll sich nicht auf die Verwendung von Salicylaldehyd als Reaktionspartner beschränken. Weitere Liganden werden u. a. durch den Einsatz von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd oder Acetylaceton synthetisiert. Verschiedene Komplexe können durch Variation des Zentralatoms gewonnen werden. Analoge Zinnkomplexe wurden bereits mehrfach beschrieben. Diesen Verbindungen konnten ebenso biozide Eigenschaften wie auch die Wirksamkeit gegen Tumorzellen nachgewiesen werden^[40]. Ergänzend werden daher einige Zinn- und Germaniumkomplexe mit den Ligandsystemen hergestellt.

Die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen werden möglichst umfassend durch spektroskopische Methoden charakterisiert. Eine genauere Aussage zur Molekülstruktur kann mittels Einkristallstrukturanalyse realisiert werden, insofern kristalline Verbindungen erzeugt werden können. Durch den Einsatz der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie können bereits Aussagen über die chemische Umgebung des Siliciumatoms getroffen werden. So erfolgt eine Hochfeldverschiebung des Silicium-Resonanzsignales, wenn es zu einem Anstieg der elektronischen Abschirmung kommt, z. B. durch Erhöhung der Koordinationszahl. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie bietet weitere Informationen zum Koordinationsverhalten der

* Recherche CSD^[39] version 5.36, Stand vom 13.07.2015.

Siliciumverbindungen. Mittels ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -CP/MAS-NMR-Spektroskopie werden die Tensoren der ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -NMR-chemischen Verschiebung analysiert. Pentakoordinierte Siliciumatome besitzen dabei größere Unterschiede der drei Hauptachsenwerte des Tensors der chemischen Verschiebung als hexakoordinierte. Die MAS-Spektren sollten demgemäß bei entsprechender Rotationsfrequenz intensive Rotationsseitenbanden zeigen. Durch die Auswertung von Molekülstrukturen, NMR-Tensorkomponenten und quantenchemischen Berechnungen gelingt die räumliche Zuordnung der Tensorkomponenten, wodurch weitere Aussagen zu den Bindungsverhältnissen in höherkoordinierten Siliciumverbindungen getroffen werden können. Durch die Verwendung optisch aktiver Aminosäuren soll zudem ein möglicher Chiralitätstransfer über das Siliciumatom auf die Organylreste untersucht werden.

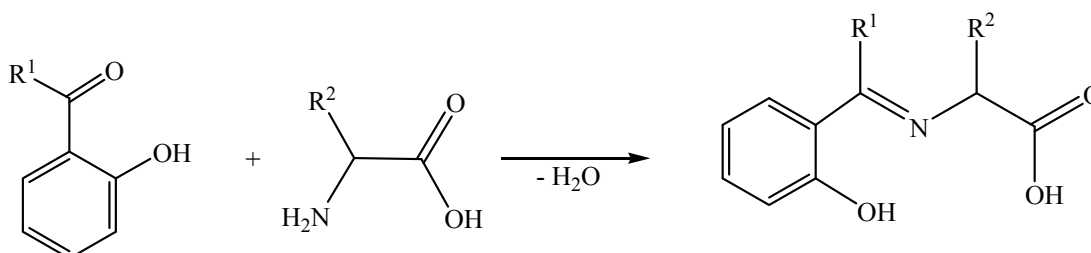
Weiterhin sollen grundlegende Untersuchungen zu den strukturellen Eigenschaften einfacher höherkoordinierter Siliciumkomplexe mittels quantenchemischer Berechnungen durchgeführt werden. Dafür werden die Strukturen von verschiedenen Fluormethylsilanen und -silicaten rechnerisch optimiert. Darauf aufbauend werden Berechnungen zur räumlichen Orientierung von Tensorkomponenten durchgeführt. Diese sind für das grundsätzliche Verständnis der Orientierung von Tensorkomponenten in höherkoordinierten Siliciumverbindungen nützlich.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der O,N,O'-Liganden

3.1.1 Synthese der Liganden des Typs *N*-Salicylidenamino-säure

In dieser Arbeit wurden zunächst verschieden substituierte Liganden synthetisiert, bei denen es sich um dreizählige O,N,O'-Liganden handelt. Die allgemeine Syntheseroute wird in Schema 8 wiedergegeben. Die dargestellte Reaktion ist eine Kondensationsreaktion, d. h. es wird Wasser abgespalten, wodurch die gewünschte Iminverbindung entsteht. Dabei handelt es sich um eine sogenannte *Schiffsche* Base. Diese gewinnt aufgrund der Konjugation der C=N-Doppelbindung mit dem Elektronensystem des Phenylringes und durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoffatom und der *ortho*-Hydroxygruppe besondere Stabilität, wodurch in wässriger Lösung der Angriff von Wasser und somit ein Zerfall in die Ausgangsstoffe weitgehend unterbunden wird.



Schema 8

In der Literatur werden einige Vorschriften zur Synthese der Liganden entsprechend Schema 8 ^[41] beschrieben. Jedoch konnten diese Verbindungen mit zwei freien Hydroxygruppen nie in ausreichenden Mengen hergestellt werden. Als Reaktionsmedium musste u. a. Wasser verwendet werden, um die Aminosäure in Lösung zu bringen. Der Einsatz von Wasser begünstigt jedoch auch die Rückreaktion der *Schiff*-Base in ihre Ausgangsstoffe. Daher musste ein anderer Weg zur Synthese der gewünschten Zielverbindung gesucht werden. Dies kann durch Verwendung von anorganischen Basen erreicht werden ^[42]. Auf den Erkenntnissen aus der Literatur aufbauend wurde für diese Arbeit zunächst ein Alkalihydroxid mit der Aminosäure umgesetzt. Das gebildete Alkalisalz der Aminosäure reagierte dann mit dem Aldehyd. Die Umsetzungen erfolgten in wasserfreiem Methanol mit einem

Trockenrohr, um die Reaktionsapparatur frei von Luftfeuchtigkeit aus der Umgebung zu halten. Auf diesem Wege konnten die in Tabelle 1 aufgeführten Liganden synthetisiert werden.

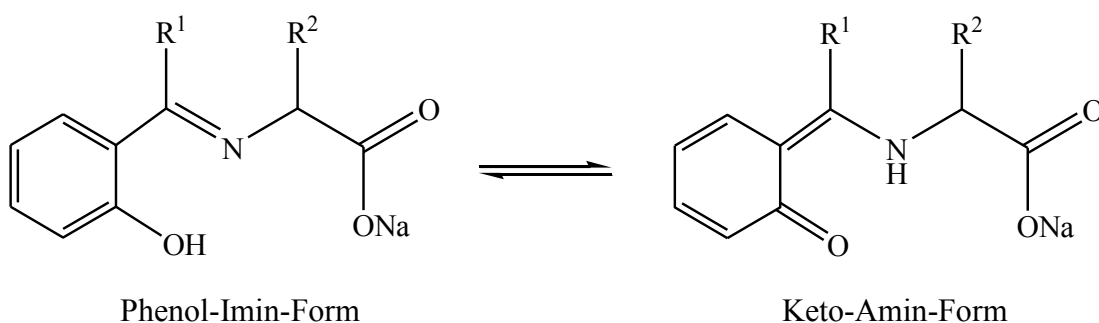
Tabelle 1: Auflistung der Synthesen, die zu den gewünschten Zielverbindungen (Alkalisalz des Liganden) führten. Es werden die Reaktionspartner (RP) und -bedingungen angegeben.

Bez.	RP1	RP2	Reaktionsbedingungen
L1	Gly	Sal	NaOH, -4 °C
L2	Gly	AcPh	NaOH, -4 °C
L3	Ala	Sal	NaOH, 0 °C
L4	Ala	AcPh	NaOH, 0 °C ^{a)}
L5	Val	Sal	NaOH, 0 °C
L6	Tyr	Sal	NaOH, RF ^{a)}
L7	Met	Sal	NaOH, -4 °C
L8	Phe	Sal	NaOH, -4 °C
L9	Phe	AcPh	NaOH, 0 °C ^{a)}
L10	Ser	Sal	NaOH, 0 °C ^{a)}
L11	Thr	Sal	NaOH, 0 °C
L12	Phegly	Sal	NaOH, 0 °C ^{b)}
L13	His	Sal	NaOH, 0 °C, NEt ₃ ^{b)}
L14	Leu	Sal	NaOH, 0 °C
L15	Trp	Sal	NaOH, 0 °C

a) Produkt leicht verunreinigt.

b) Produkt stark verunreinigt.

Die Alkalisalze dieser *Schiff*-Base-Verbindungen sind relativ stabil. In Schema 9 wird deutlich, dass die synthetisierten Liganden zwei tautomere Grenzformeln besitzen und somit als Phenol-Imin- oder Keto-Amin-Verbindung vorliegen können.



Schema 9

In Lösung deuten die Auswertungen der spektroskopischen Analysen auf das Vorhandensein der Iminverbindung hin. Dies soll beispielhaft am *N*-Salicylidennatriumglycinat **L1** gezeigt werden. Das ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektrum wird in

Abbildung 1 wiedergegeben. Im ^1H -NMR-Spektrum deutet das Signal bei 14,00 ppm auf eine phenolische OH-Gruppe hin. Für die Phenol-Imin-Form kann je nur ein Signal (Singulett) für das Wasserstoffatom am C-Atom der Imingruppierung bzw. für die CH_2 -Gruppierung gefunden werden. Hingegen ist in der Ketoform das Wasserstoffatom am Stickstoffatom gebunden, wodurch im ^1H -NMR-Spektrum aufgrund der auftretenden Kopplungen die Aufspaltung der Signale in zwei Dubletts erwartet werden könnte.

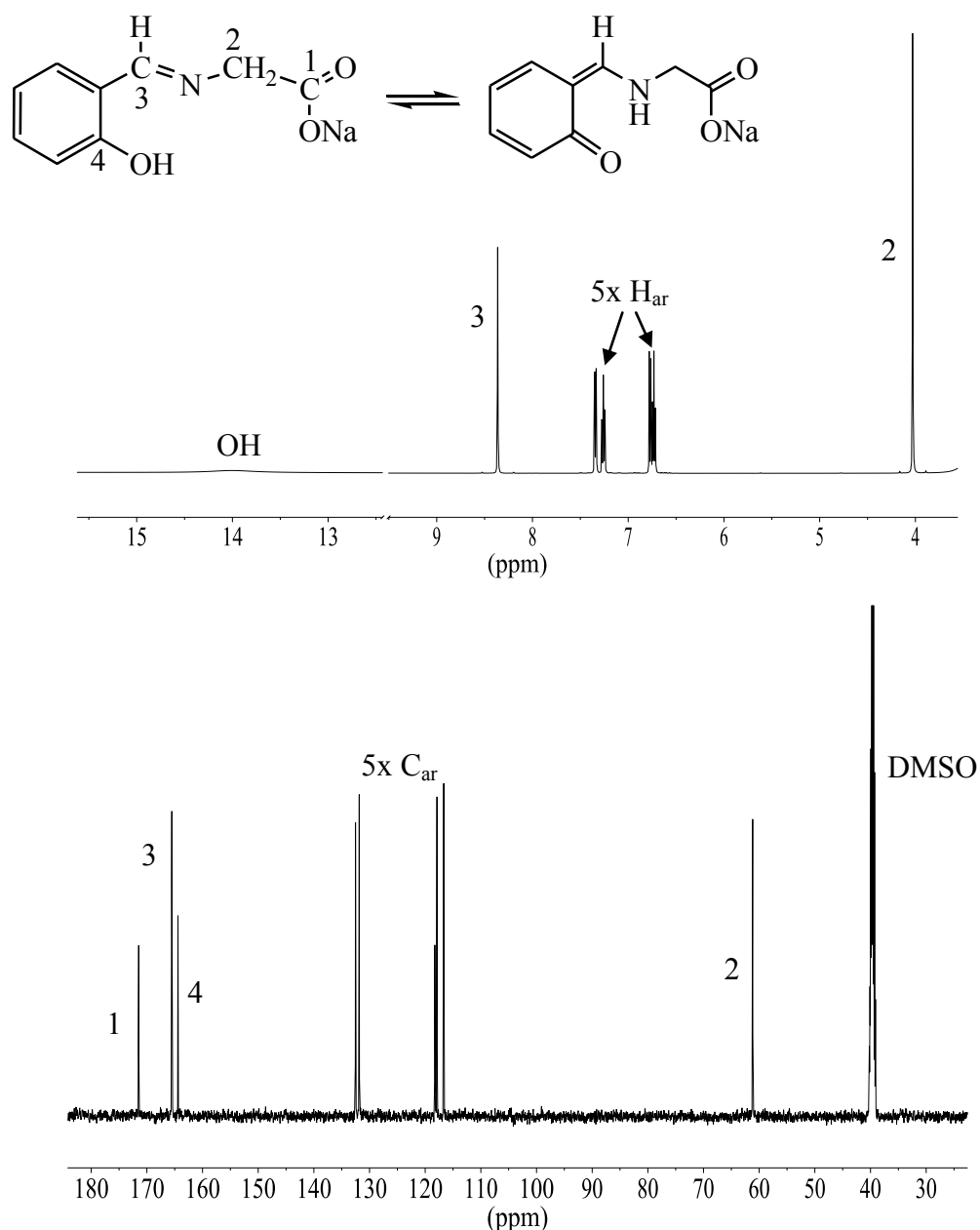


Abbildung 1: Ausschnitte aus dem ^1H - (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von **L1** in DMSO-d_6 .

Des Weiteren wurde eine Spektrensimulation mittels ACDLabs^[43] durchgeführt. Die experimentellen und berechneten Daten sind in der Tabelle 2 gegenübergestellt. Dabei zeigt die Iminform eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Tabelle 2: Vergleich der experimentellen und berechneten ¹H- und ¹³C-NMR-Daten für die Phenol-Imin- bzw. Keto-Aminverbindung von **L1**.

H-/ C-Atom	Exp. Daten (δ in ppm)	Ber. Daten Iminverbindung (δ in ppm)	Ber. Daten Ketoverbindung (δ in ppm)
CH ₂	4,02 (s)	4,39 (s)	4,06
H _{ar}	6,72 – 7,35 (mm)	6,75 – 7,56 (2 d, 2 t)	5,76 – 7,35 (1 d, 2 q); 8,45 (d)
C3-H	8,36 (s)	8,66 (s)	8,15
OH	14,00 (br)	12,42 (br)	-
NH	-	-	9,61
C1	171,4	164,3	165,5
C2	61,2	66,5	50,1
C3	165,5	164,5	158,8
C4	118,3	118,8	122,5
C5	164,4	161,4	182,3
C6, C7, C8, C9	116,7; 117,9; 131,9; 132,5	117,6; 119,1; 131,8; 132,1	121,7; 123,6; 124,8; 136,8

Allerdings können keine Aussagen zur Struktur von Salicylidenamino­säuren im Festkörper gemacht werden, da keine Kristalle für eine Röntgenkristallstruktur­analyse erhalten werden konnten.

Als einzige Liganden mit zwei freien OH-Gruppen, konnten **L16** und **L17** durch Umsetzung von L-Phenylalanin bzw. L-Arginin und Salicylaldehyd gewonnen werden. Die Reaktionen wurden in abs. Ethanol und unter Rückfluss durchgeführt^[44]. Die weitere Umsetzung des Liganden **L17** ist aber relativ problematisch, da der Rest der Aminosäure zusätzliche funktionelle Gruppen aufweist und somit die Koordination eines Zentralatoms eine Vielzahl an Möglichkeiten besitzt.

3.1.2 Synthese der Liganden des Typs *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)-amino­säure

Die Herstellung dieser Liganden wurde zunächst nach der Methode von Şakıyan *et al.*^[45] durchgeführt. Bei dieser Synthese wird die Zielverbindung als

Natriumsalz gewonnen. Anschließend erfolgt die Abspaltung des Natriumions mit Hilfe von Essigsäure. Bei dem Versuch mit Glycin (**L18**) konnte der Ligand hergestellt werden. Die Umsetzung mit Alanin führte jedoch nur zu einem schwarz-braunen Rückstand, bei dem auch Umkristallisieren nicht zum Zielprodukt führte. Daher wurde nach weiteren Methoden gesucht, diese Liganden ohne das Zwischenprodukt (Alkalisalz) herzustellen. Durch Umsetzung der Reaktanten in trockenen Alkoholen ohne Einsatz einer Base^[46, 47] konnten die Liganden aus 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd und den Aminosäuren Glycin (**L19**), L-Alanin (**L20**), L-Phenylalanin (**L21**), L-Valin (**L22**), L-Tyrosin (**L23**), L-Arginin (**L24**), L-Serin (**L25**), L-Methionin (**L26**), L-Leucin (**L27**), L-Histidin (**L28**) und L-Tryptophan (**L29**) hergestellt werden. Dabei handelt es sich zumeist um hell- bis dunkelgelbe pulverförmige Feststoffe. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurde u. a. die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie herangezogen. In Lösung findet man die zu erwartenden Signale einer Enol-Imin-Verbindung, was für diese Verbindungsklasse exemplarisch an **L19** in Abbildung 2 dargestellt wird. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen die Protonen der Carboxy- bzw. Hydroxygruppen aufgrund ihrer Nachbarschaft zu Sauerstoffatomen die größte Verschiebung von 13,78 bzw. 13,19 ppm. Das Wasserstoffatom der Imingruppierung (3) liegt bei 9,07 ppm und die aromatischen Wasserstoffatome lassen sich dem Bereich von 6,73 bis 8,02 ppm zuordnen. Das Singulett-Signal bei 4,50 ppm wird durch die Protonen am C2 hervorgerufen. Dieses Signal bekräftigt zudem die Enol-Imin-Struktur der Verbindung, da anderenfalls in der Keto-Amin-Struktur das Wasserstoffatom am Stickstoffatom zu einer vicinalen Kopplung, verbunden mit einer Aufspaltung der betreffenden Signale (=CH-NH-CH₂-), führen sollte. Im ¹³C-NMR-Spektrum befindet sich das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms bei 178,0 ppm bzw. das des hydroxysubstituierten Kohlenstoffatoms bei 171,0 ppm. Das C-Atom der Imingruppe besitzt eine chemische Verschiebung von 160,4 ppm und die Signale von neun aromatischen Kohlenstoffatomen sind im Bereich von 106,4 bis 138,0 ppm vorzufinden. Das Signal für C2 liegt bei 52,1 ppm.

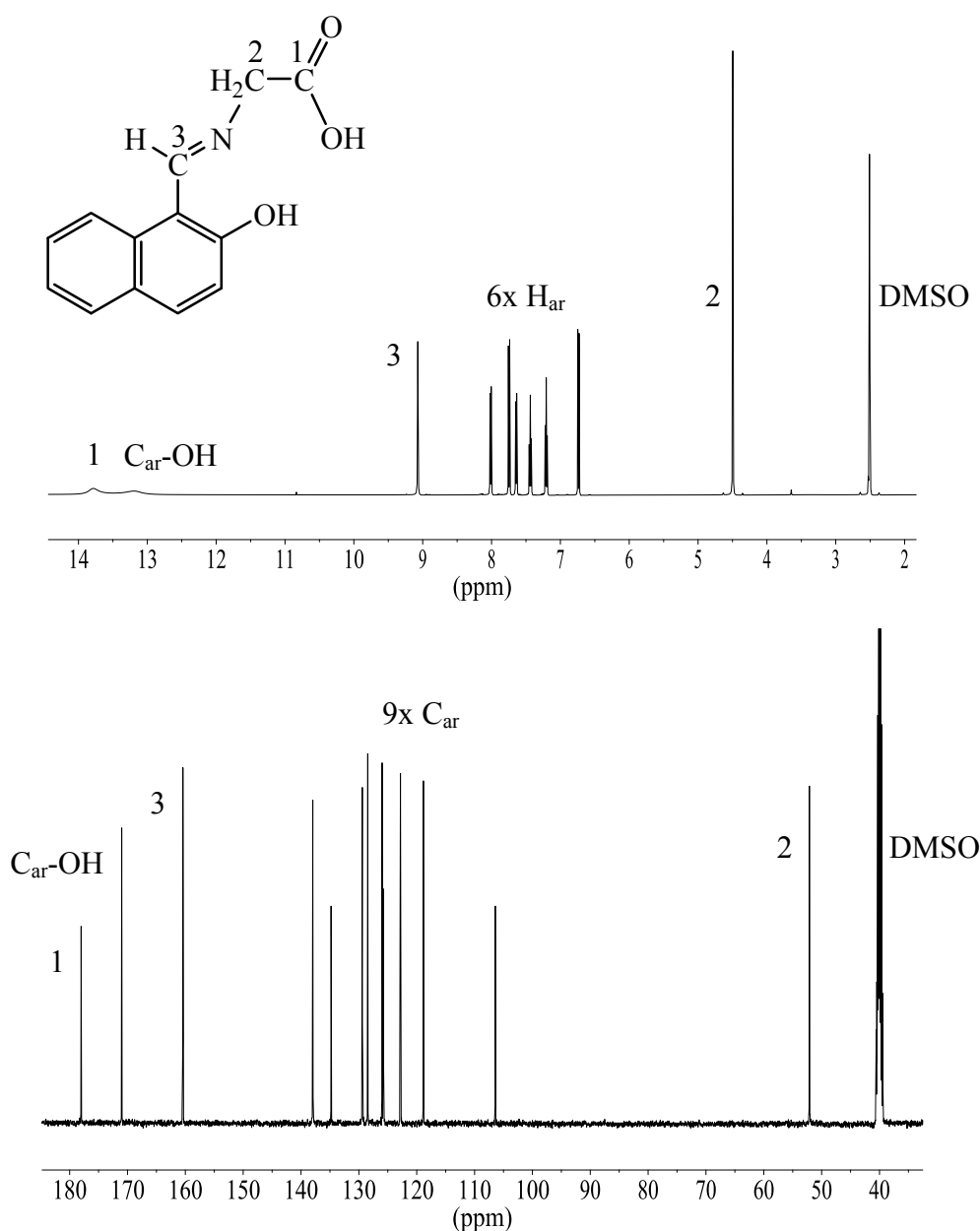
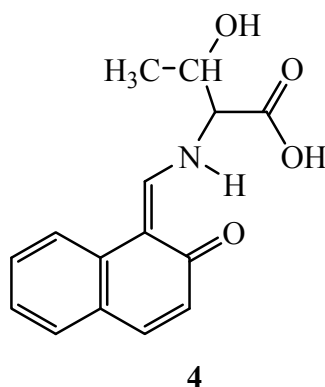


Abbildung 2: Ausschnitte aus dem ^1H - (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von **L19** in DMSO-d_6 .

Neben dieser lösungsspektroskopischen Charakterisierung konnten auch die Festkörperstrukturen **L21** und **L22** bestimmt werden, da von diesen Verbindungen Kristalle erhalten wurden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Recherche in der CSD ^{[39]*} nach Verbindungen des Typs *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure ergab eine publizierte Kristallstruktur der Verbindung *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)-threonin ^[48]. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ aus. Zudem wurde in diesem Artikel die Phenol-Imin-Form in der Kristallstruktur beschrieben, da aufgrund sterischer Effekte zwischen den Threonin-

* CSD version 5.34, Stand vom 22.08.2013.

bzw. Naphthyliden-Molekülgruppen kein Protonentransfer und keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen wurden, die im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen mit Keto-Amin-Struktur auftraten^[49]. Jedoch konnte *G. Warncke* erneut Kristalle dieser Verbindung röntgenkristallographisch untersuchen^[50]. Dabei wurde die Keto-Amin-Form nachgewiesen (**4**, Schema 10) und die Aussagen von *Y. Özcan et al.* wurden widerlegt.



Schema 10

Weiterhin ergaben Untersuchungen von *Z. Rozwadoski*, dass die Tetrabutylammoniumsalze der *Schiff*-Basen von *N*-(2-Hydroxynaphthaldehyd)aminosäuren ebenfalls in Lösung als Keto-Amin-Form vorliegen^[51]. Die Verbindung **L21** (Molekülstruktur siehe Abbildung 6) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ aus. Somit liegt ein racemisches Gemisch vor, was auch durch den experimentell bestimmten Drehwert von 0° belegt wurde. Die Positionierung des Wasserstoffatoms der $N \cdots H \cdots O$ -Wasserstoffbrücke erfolgte über die Auswertung der Restelektronendichte. Dabei wurde die Keto-Amin-Verbindung als bevorzugtes Tautomer ermittelt. Dies wird durch den Abstand C1-C11 von 1,41 Å bestätigt, da dieser gegenüber einer C-C-Einfachbindung (1,54 Å) verkürzt ist. Der Abstand zwischen N1H-O1 beträgt 1,85 Å und ist somit kleiner als die Summe der *van-der-Waals*-Radien des Wasserstoff- und Sauerstoffatoms von 2,9 Å^[52]. Daher liegt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen diesen beiden Atomen vor. Wichtige Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **L21** werden in Abbildung 3 wiedergegeben. Neben dem bereits erwähnten intramolekularen NH-O-Kontakt kommt es noch zu intermolekularen O-H-Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen den H-Atomen der Carboxylgruppe eines Moleküls und dem O-Atom der Naphthaldehydeinheit eines benachbarten Moleküls entstehen.

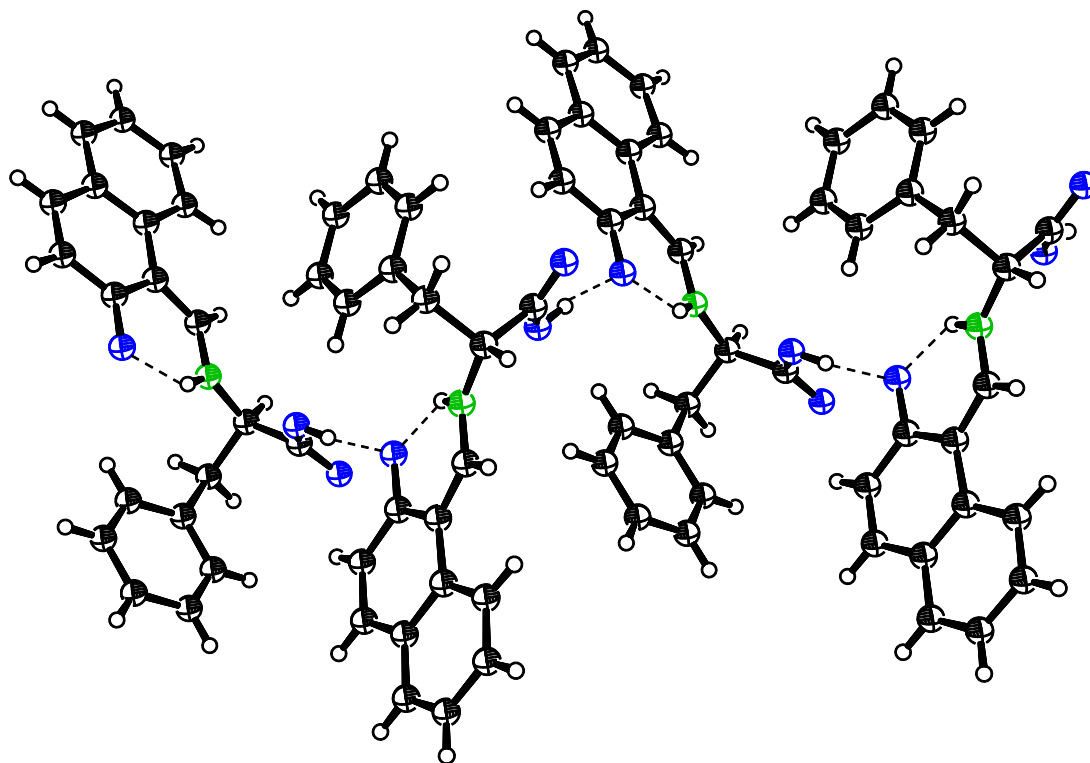


Abbildung 3: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur der Verbindung **L21**. Auf die Nummerierung der Atome wird zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Die Bezeichnung der Atome in einem Molekül erfolgt in Abbildung 6.

Die Verbindung **L22** wurde ebenfalls von *G. Warncke* kristallin hergestellt^[53], wodurch bereits eine Röntgenkristallstrukturanalyse bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden konnte. Die in dieser Arbeit hergestellten Kristalle wurden bei $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ röntgenkristallographisch untersucht, wobei ein Phasenübergang bei $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu beobachten war. Phasenumwandlungen im festen Zustand können nach *Buerger*^[54] in rekonstruktive, displazive und Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen unterschieden werden. Bei der letztgenannten Umwandlung können sich verschiedene Atome, die gleiche Atomlagen bzw. gleiche Atome, die unterschiedliche Atomlagen statistisch besetzen, ausordnen. Somit kann bei **L22** von einer Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung gesprochen werden. Die Hochtemperaturform (Abbildung 4) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem kristallographisch unabhängigen Molekül in der asymmetrischen Einheit aus. Für die Isopropylgruppe wird eine Fehlordnung beobachtet. Zudem werden analog **L21** Wasserstoffbrückenbindungen intramolekular ($\text{N1-H1A}\cdots\text{O1}$) und intermolekular ($\text{O2-H2B}\cdots\text{O1\#1}$) ausgebildet.

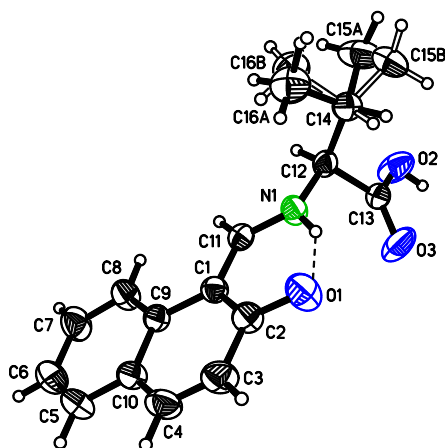


Abbildung 4: Molekülstruktur der Hochtemperaturform von **L22** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Die Tieftemperaturform besitzt ebenfalls die monokline Raumgruppe $P2_1$, jedoch sind in der asymmetrischen Einheit vier kristallographisch unabhängige Moleküle vorhanden, die in Abbildung 5 dargestellt sind.

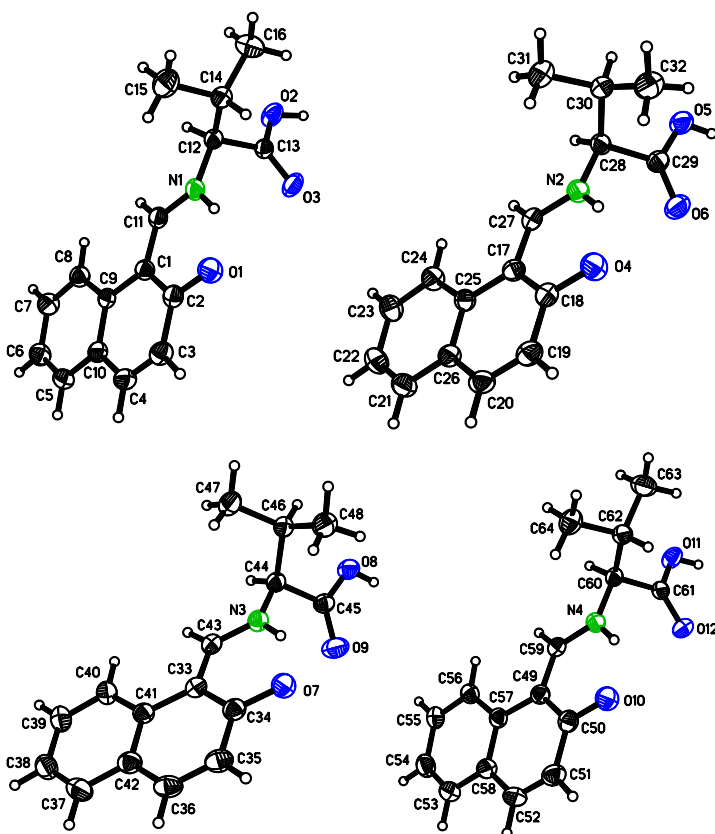


Abbildung 5: Molekülstrukturen der Tieftemperaturform von **L22** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

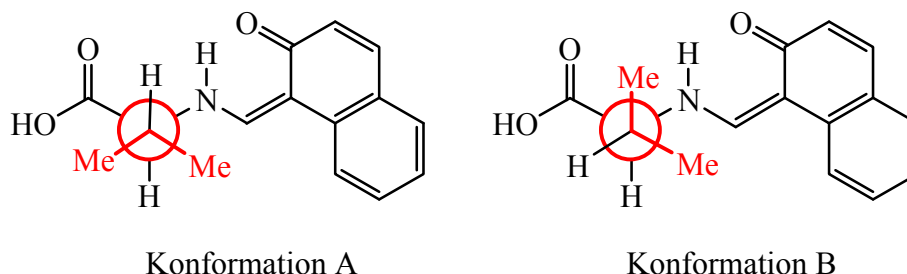
Aufgrund der niedrigen Temperaturen bei der Messung ordnet sich die Verbindung in vier verschiedenen Konformeren an. Die Bindungslängen chemisch äquivalenter

Bindungen unterscheiden sich nicht signifikant zwischen den vier Molekülen. Aufgrund der Beweglichkeit der Isopropylgruppe sind die vier Moleküle eher durch verschiedene Torsionswinkel in der Aminosäureeinheit zu unterscheiden, die in Tabelle 3 aufgelistet sind.

Tabelle 3: Ausgewählte Torsionswinkel [°] der vier kristallographisch unabhängigen Moleküle der Tieftemperaturform von **L22**. Die Bezeichnung der Atome wurde entsprechend Molekül 1 durchgeführt.

	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 3	Molekül 4
C9-C1-C11-N1	-176,1(3)	-176,0(3)	-177,2(3)	-178,1(3)
C12-N1-C11-C1	172,6(3)	173,0(3)	175,2(3)	174,6(3)
C11-N1-C12-C14	136,4(3)	117,1(3)	112,4(3)	129,3(3)
N1-C12-C14-C15	-65,4(3)	-53,8(3)	-65,6(3)	-59,5(3)
N1-C12-C14-C16	170,5(2)	70,3(3)	58,5(3)	177,9(2)
C11-N1-C12-C13	-102,0(3)	-118,9(3)	-121,6(3)	-107,6(3)
N1-C12-C13-O2	-24,7(4)	3,1(4)	16,0(4)	-15,0(4)
N1-C12-C13-O3	156,4(2)	-176,7(2)	-164,4(2)	164,7(2)

Drastische Unterschiede zwischen den vier Molekülen gibt es in der Orientierung der Isopropylgruppen. Das wird vor allem im Torsionswinkel N1-C12-C14-C16 deutlich. Dieser hat in den Molekülen 1 und 4 Werte um die 170° und in den Molekülen 2 und 3 Werte von 70,3(3)° bzw. 58,5(3)°. Diese unterschiedlichen Konformationen haben auch Auswirkungen auf die Orientierung der räumlich benachbarten Carboxylgruppen. So liegt der Torsionswinkel N1-C12-C13-O3 bei den Molekülen 1 und 4 um 160° und bei den Molekülen 2 und 3 um -170°. Die räumliche Anordnung der Isopropylgruppe kann durch die Darstellung als *Newman*-Projektion (Schema 11) besser veranschaulicht werden. Dabei nehmen die Moleküle 1 und 4 die Konformation A und die Moleküle 2 und 3 die Konformation B ein.



Schema 11

Die Molekülstrukturen **L21** und **4** (Abbildung 6) sollen weiterhin mit der Struktur **L22** (Hochtemperaturform) verglichen werden.

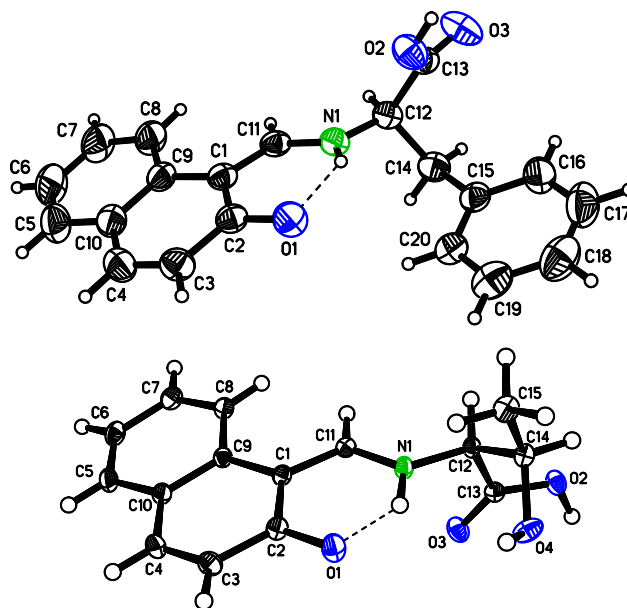


Abbildung 6: Molekülstruktur von **L21** (oben) und **4** (unten) ^[50] (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Dazu werden in Tabelle 4 ausgewählte Bindungslängen und -winkel der drei Verbindungen gegenübergestellt, um genauere Aussagen zum Einfluss des Aminosäurerestes zu erhalten.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **L21**, **4** ^[50] und **L22**.

	L21	4	L22
O1-C2	1,300(1)	1,300(2)	1,295(3)
C1-C2	1,420(2)	1,428(2)	1,426(3)
C1-C11	1,410(2)	1,416(2)	1,416(3)
C11-N1	1,303(2)	1,308(2)	1,303(3)
N1-C12	1,458(2)	1,449(2)	1,461(3)
C12-C13	1,523(2)	1,540(2)	1,537(3)
C12-C14	1,539(2)	1,542(2)	1,543(3)
C14-C15	1,510(2)	1,512(2)	1,567(10) C15A 1,521(6) C15B
C13-O2	1,299(2)	1,301(2)	1,296(3)
C13-O3	1,203(2)	1,218(2)	1,205(3)
C1-C2-O1	121,1(1)	120,9(1)	121,2(2)
C11-C1-C2	119,7(1)	119,3(1)	119,2(2)
C1-C11-N1	124,9(1)	122,1(1)	123,8(2)
C11-N1-C12	124,0(1)	128,1(1)	126,3(2)
N1-C12-C13	112,0(1)	110,6(1)	106,8(2)
N1-C12-C14	111,5(1)	107,7(1)	109,5(2)
C12-C13-O2	114,4(1)	111,9(1)	113,0(2)
C12-C13-O3	120,6(1)	122,3(1)	122,1(2)
C12-C14-C15	114,0(1)	113,7(1)	106,2(6) C15A 115,2(3) C15B

Die unterschiedlichen Aminosäurereste führen zu keinen großen Unterschieden bei den Strukturparametern der Liganden. Ein Einfluss kann vor allem in den Packungseffekten der Kristallstruktur gefunden werden, da die Verbindung **4** über eine zusätzliche Hydroxygruppe im Aminosäurerest verfügt. Dadurch kommt es zur Ausbildung weiterer Wasserstoffbrückenbindungen, die eine dichtere Packung im Kristallgitter begünstigen.

3.1.3 Synthese der Liganden mit 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon

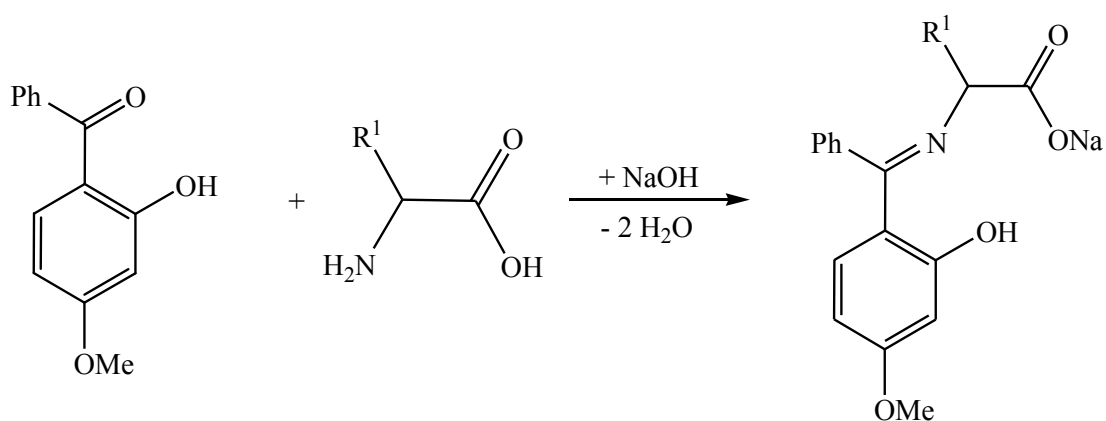
Weitere O,N,O'-Liganden konnten durch die Umsetzung der Alkalisalze der Aminosäuren mit 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon gewonnen werden (Tabelle 5). In der Literatur* wird nur eine Verbindung, hergestellt aus 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und Phenylglycin, beschrieben^[55]. Dabei wird jedoch die thermische Decarboxylierung der hergestellten Substanz in den Vordergrund gestellt. In der vorliegenden Arbeit konnten nicht bei allen Ligandsynthesen die Zielverbindungen isoliert werden. In vielen Fällen waren noch leichte Verunreinigungen in den Produkten enthalten, da die Aufarbeitung durch Umkristallisation nicht zu den gewünschten Zielprodukten führte. Dadurch musste die weitere Umsetzung mit Chlorsilanen *in situ* erfolgen. Demzufolge liegt nur bei dem Liganden **L30** eine umfangreiche Charakterisierung vor.

Tabelle 5: Übersicht zu den durchgeführten Ligandsynthesen von 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon mit Aminosäuren.

Bez.	Aminosäure	Charakterisierung
L30	Gly	NMR, IR, UV/Vis, EA, α , F_p
L31	Phegly	NMR
L32	Ala	NMR
L33	Val	NMR
L34	Met	NMR
L35	Phe	NMR

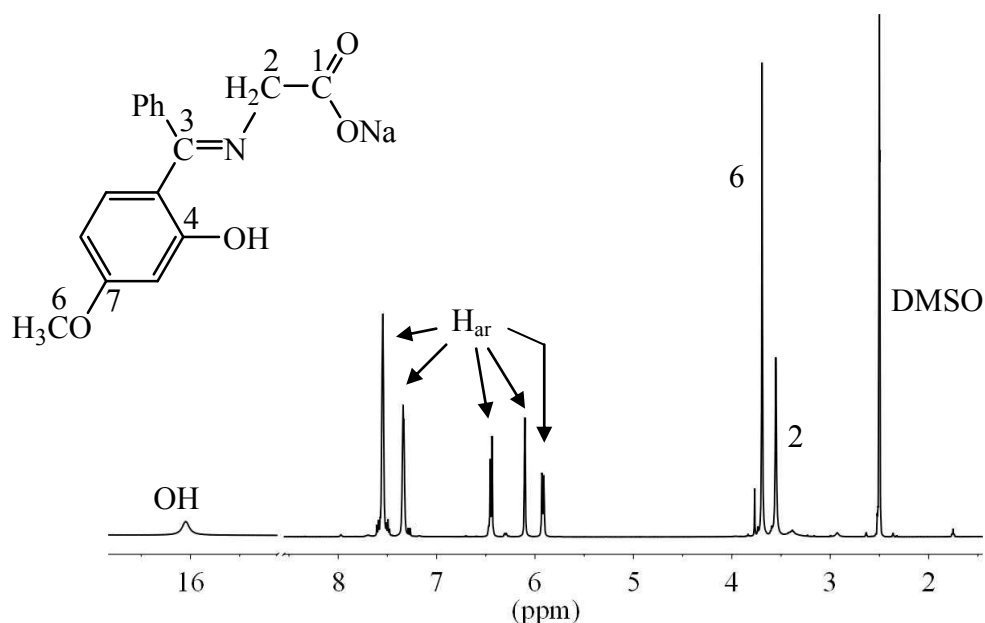
Die Synthese (Schema 12) erfolgte in abs. Methanol bei zunächst 0 °C.

* Recherche SciFinder Web Version bzw. Reaxys Version 2.15212.2, Stand vom 22.08.2013.



Schema 12

Nach Zugabe aller Reaktionspartner wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und mehrere Tage gerührt. Anschließend musste die Lösung im Vakuum vollständig eingeeengt werden. Einzelne Produkte konnten noch durch Zugabe von *n*-Hexan bzw. Et₂O teilweise gereinigt werden (siehe Kapitel 5.3.6). Die Verbindung mit Glycin konnte als saubere Zielverbindung isoliert werden. Die Auswertung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Abbildung 7a und 7b) deutet auf das Vorliegen der Phenol-Imin-Form in Lösung hin. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint die phenolische OH-Gruppe bei 16,1 ppm. Zudem liegen die Signale im ¹³C-NMR-Spektrum unterhalb von 180 ppm, was die Vermutung zulässt, dass keine Ketogruppe vorhanden ist.

Abbildung 7a: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **L30** in DMSO-d₆.

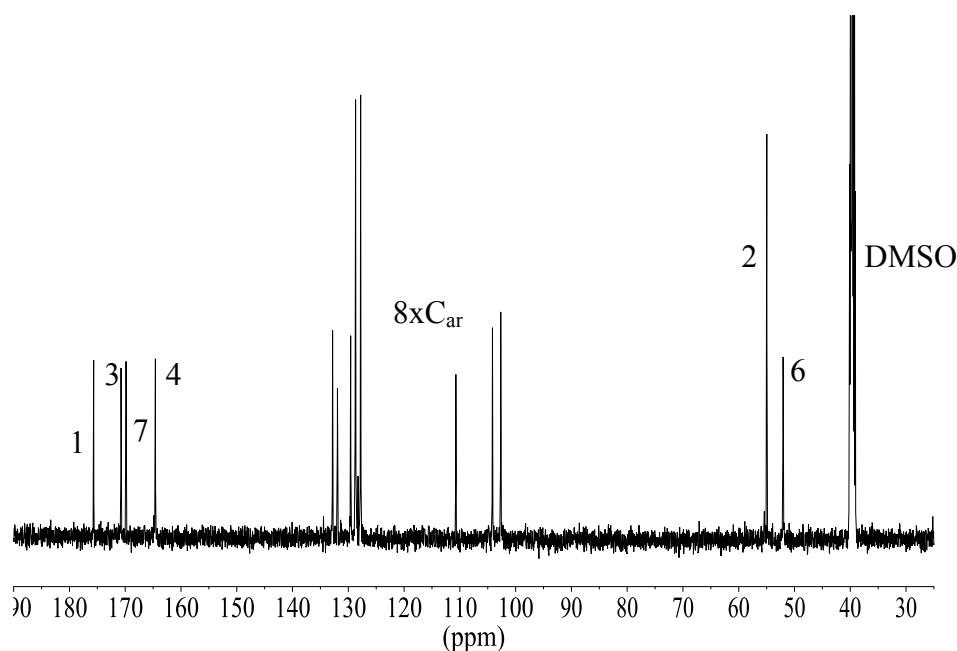


Abbildung 7b: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **L30** in DMSO-d_6 .

3.1.4 Synthese der Liganden mit Acetylaceton

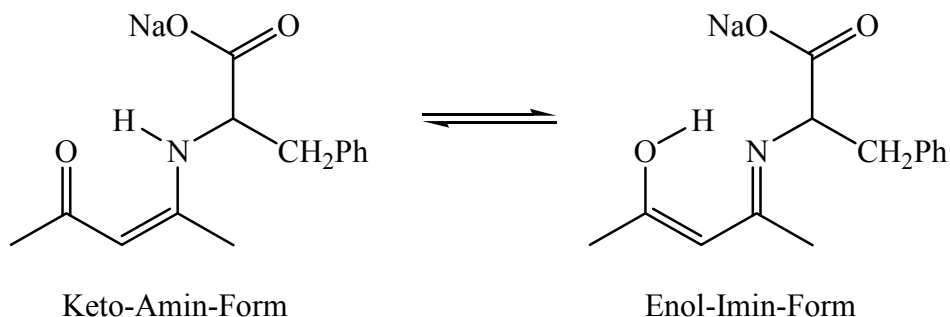
Die Synthesen der Liganden aus Acetylaceton und einer Aminosäure (Tabelle 6) führten zu den gewünschten Zielverbindungen, wobei die Umsetzungen über das Alkalisalz der Aminosäure erfolgten. Jedoch brachte die Aufarbeitung durch Umkristallisation nicht immer die reine Verbindung hervor, weshalb nicht bei allen Liganden eine umfassende Charakterisierung vorliegt.

Tabelle 6: Übersicht zu den durchgeführten Ligandsynthesen von Acetylaceton mit Aminosäuren.

Bez.	Aminosäure	Charakterisierung
L36	Gly	NMR
L37	Leu	NMR, IR, UV/Vis, EA, α , F_p
L38	Val	NMR
L39	Phe	NMR, IR, UV/Vis, EA, α , F_p
L40	Ala	NMR
L41	Thr	NMR
L42	Phegly	NMR, IR, UV/Vis, EA, α , F_p

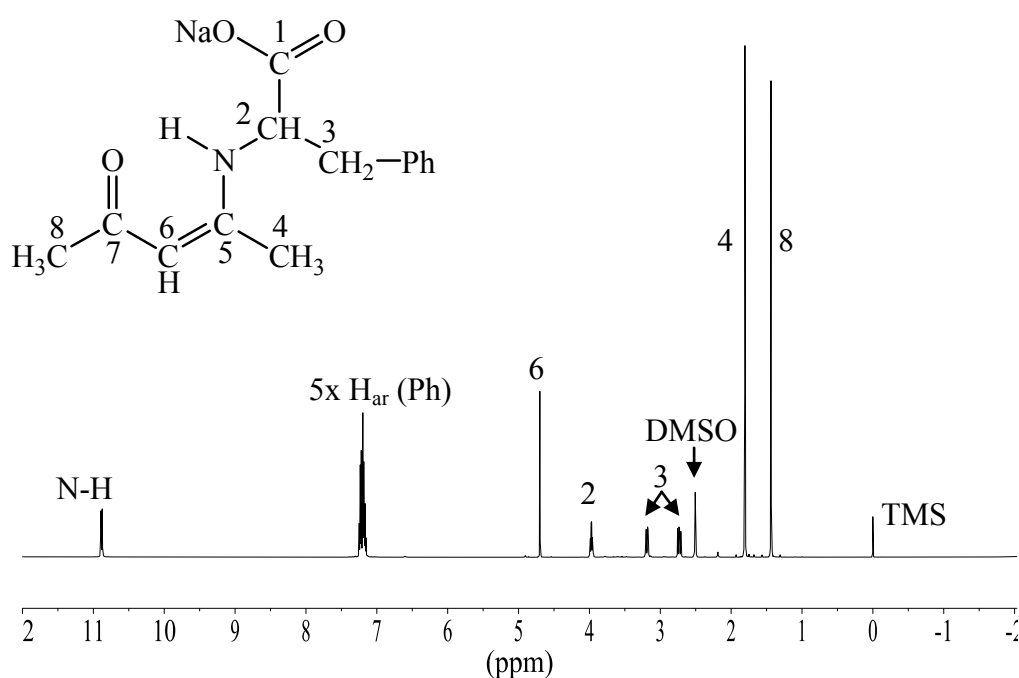
Liganden aus Acetylaceton und einer Aminosäure werden in der Literatur bereits beschrieben^[31 i), 56]. Jedoch wird meist nicht auf die Möglichkeit der Tautomerie

eingegangen, obwohl die Enol-Imin-^[57] als auch die Keto-Amin-Form^[58] als bevorzugte Konfiguration auftreten können. An dieser Stelle soll der Ligand **L39** und dessen bevorzugte Molekülstruktur in Lösung diskutiert werden. Die möglichen tautomeren Grenzstrukturen von **L39** werden in Schema 13 dargestellt.



Schema 13

Die Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Abbildung 8a und 8b) lässt auf das Vorhandensein der Keto-Amin-Form schließen. Das Signal für das Proton der Amingruppierung liegt bei 10,88 ppm und ist aufgrund der Kopplung mit dem Proton des benachbarten Kohlenstoffatoms als Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante beträgt dabei 9,1 Hz. Das Proton von C2 (Strukturformel in Abbildung 8a) liegt bei 3,97 ppm als doppeltes Triplet ($^3J_{\text{HH}} = 4,0$ bzw. 9,1 Hz) vor. Im ^{13}C -NMR-Spektrum besitzt die Ketogruppe (C7) eine Verschiebung von 191,6 ppm und liegt somit im erwarteten Bereich für C=O-Gruppierungen^[59].

Abbildung 8a: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **L39** in DMSO-d_6 .

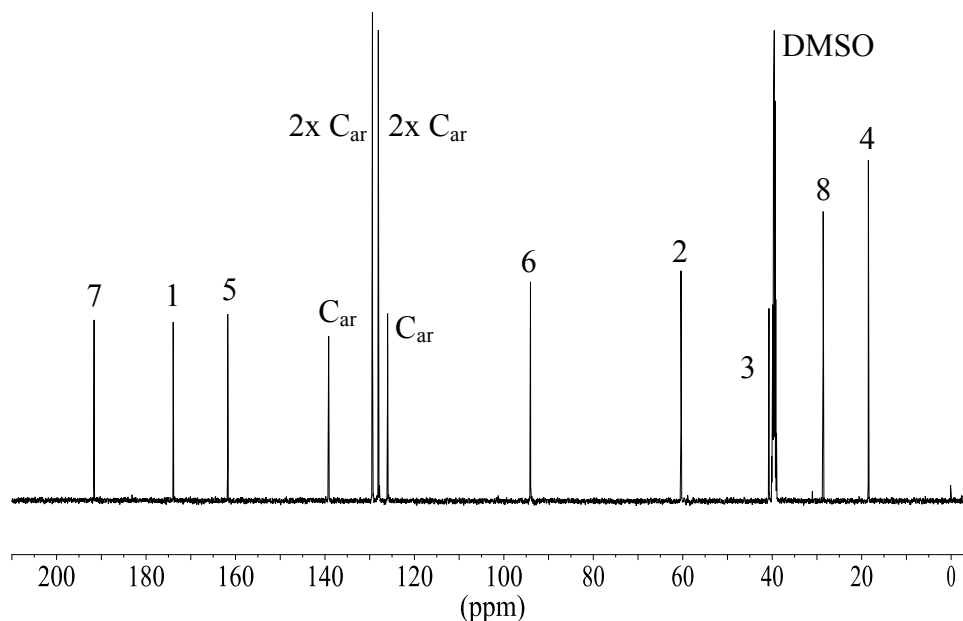


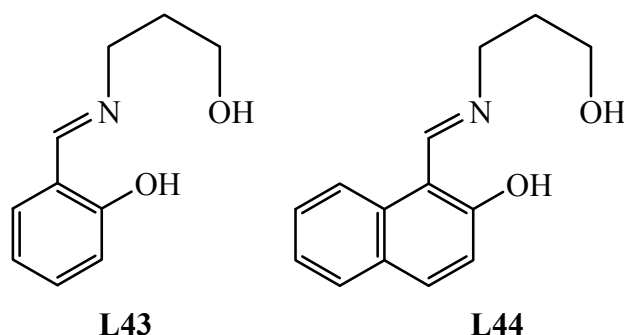
Abbildung 8b: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **L39** in DMSO-d_6 .

Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man zudem zwei Signale für die Protonen der Methylengruppe. Diese Protonen sind diastereotop, da das benachbarte Kohlenstoffatom (C2) chiral ist. Dadurch treten unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Zusätzlich kann die Kopplung dieser Protonen untereinander und die Kopplung mit dem Proton am benachbarten Kohlenstoffatom beobachtet werden (siehe Kapitel 5.3.5).

3.2 Synthese der Komplexverbindungen

3.2.1 Synthese von Komplexen mit 2-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]phenol bzw. 1-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]naphthalen-2-ol

Nähere Informationen zu den Synthesen der Liganden 2-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]phenol (**L43**) und 1-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]naphthalen-2-ol (**L44**, Schema 14) können in Kapitel 5.3.7 nachgelesen werden.



Schema 14

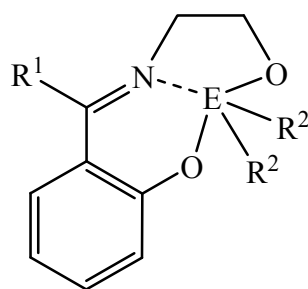
In Tabelle 7 wird ein Überblick zu den weiteren Umsetzungen dieser Liganden gegeben.

Tabelle 7: Überblick der Synthesen von **L43** bzw. **L44** mit Silicium-, Zinn- und Germaniumverbindungen.

Bez.	Lig.	Substrat	Bed.	δ $^{29}\text{Si}/$ ^{119}Sn -NMR [ppm]	
				Hauptsignal(e)	weitere Signale
K1	L43	SiCl_2Me_2	$-10\text{ }^\circ\text{C}$, NEt_3	-2,7	14,5
K1-V2	L43	SiCl_2Me_2	RF	15,9; 13,9; -0,7; -2,0; -3,5	15,5 bis -12,5
K2	L43	SiCl_2Me_2	RT	14,2	-3,0
K3 ^{a)}	L43	SnCl_2Me_2	RF	-100,5; -137,2; -174,1	-
				-125,3; -133,9	146,8
K4	L43	GeCl_2Me_2	RF	(Ge)	-
K5	L43	SiCl_2Ph_2	$50\text{ }^\circ\text{C}$	-33,5	-13,1
K6	L44	SiCl_2Me_2	$-10\text{ }^\circ\text{C}$	-2,9	-1,5 bis -18,9
K7	L44	SiCl_2Ph_2	$-10\text{ }^\circ\text{C}$	-33,6	-31,1 bis -51,6
K8	L44	SnCl_2Me_2	$0\text{ }^\circ\text{C}$	-126,2; -134,2	111,0; 102,5; -198,2
K9	L43	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	RF	-81,5	-

a) Während der Aufarbeitung wurden zwei Niederschläge erhalten, die jeweils NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden.

Höherkoordinierte Silicium-^[28 a), 60], Germanium-^[61] und Zinnkomplexe^[62] mit Liganden des Typs 2-[(2-Hydroxyethylimino)methyl]phenol bzw. 2-[1-(2-Hydroxyethylimino)ethyl]phenol wurden bereits in der Literatur beschrieben (Schema 15).

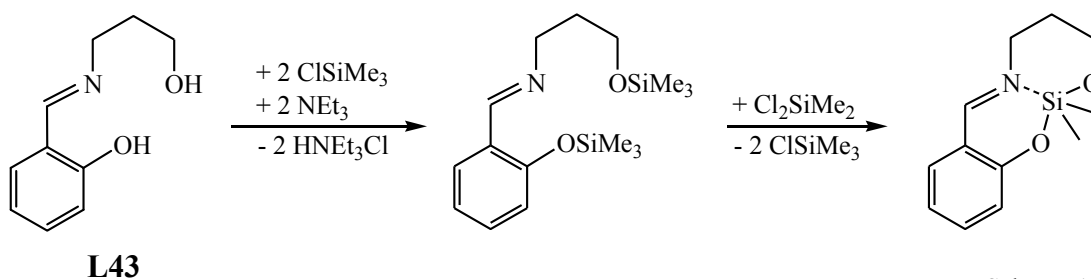


E	R ¹	R ²
Si	H, Me	CH ₃ COO, Ph, (CH ₂) ₄
Ge	H	C ₂ H ₅ O
Sn	H, Me	Me, Et, <i>n</i> -Bu, Ph

Schema 15

Zudem gibt es bereits Publikationen von Siliciumkomplexen mit 2-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]phenol, die sich vorrangig mit den IR-Spektren der Komplexe befassen^[63]. Darüber hinaus konnten noch keine Aussagen zu Kristallstrukturen getroffen werden. *R. V. Singh* und *J. P. Tandon* synthetisierten Germaniumkomplexe^[61 a), b)] mit 2-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]phenol und *R. Tiwari et al.* stellten analoge Zinnkomplexe^[62 b)] her. Diese Komplexe wurden dann u. a. mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die in dieser Arbeit hergestellten Komplexe wurden zunächst durch die ¹H-, ²⁹Si- bzw. ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Umsetzung des Liganden **L43** erfolgte unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Bei der Reaktion **K1** wurde die Reaktionslösung bei -10 °C und unter Einsatz der Hilfsbase Triethylamin gehandhabt. Hingegen wurde die Reaktionslösung von **K1-V2** unter Rückfluss und ohne Hilfsbase gerührt. Die Herstellung von **K2** sollte unter Bildung eines silylierten Zwischenproduktes verlaufen (Schema 16).



Schema 16

Die daraus resultierenden Komplexe **K1**, **K1-V2** und **K2** scheinen jedoch eine Vierfachkoordination aufzuweisen, da die Signale in den ²⁹Si-NMR-Spektren zwischen 15,9 und -12,5 ppm liegen. Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren wird in Abbildung 9 dargestellt.

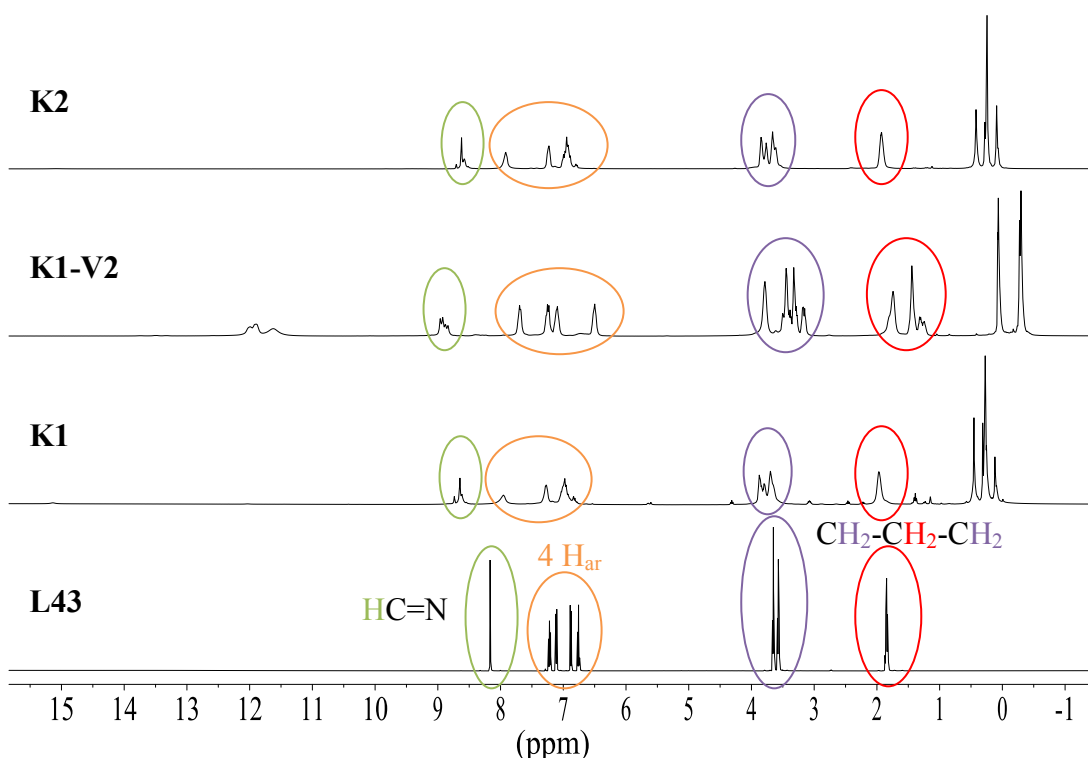
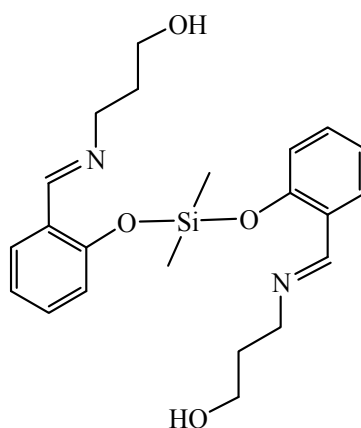


Abbildung 9: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **L43**, **K1**, **K1-V2** und **K2**.

Die Signale für den Liganden können in den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe wiedergefunden werden. Zudem lassen sich die Signale bei 0 ppm den Methylgruppen am Siliciumatom zuordnen. Die Signale, die oberhalb 11 ppm liegen, können auf den teilweise protonierten Liganden zurückgeführt werden. Durch Verwendung der längeren organischen Kette (Propylkette im Liganden) und der damit verbundenen Flexibilität des Liganden wird die Koordination an einem Zentralatom vermutlich erschwert. So ist die Koordination eines Siliciumatoms mit zwei Liganden vorstellbar, wodurch auch die Vierfachkoordination des Siliciums zustande kommen könnte. In Schema 17 wird eine solch denkbare Struktur dargestellt.



Schema 17

Die Umsetzung von **L43** mit SiCl_2Ph_2 erfolgte analog **K2**. Durch Verwendung der Phenylgruppen am Siliciumatom sollte die Kristallisationsfähigkeit verbessert werden. Durch die sterische Raumerfüllung der aromatischen Gruppen sollte die Produktvielfalt der Komplexe im Vergleich zu den Dimethylsilan-Verbindungen eingeschränkt werden. Das nach der Aufarbeitung angefertigte ^{29}Si -NMR-Spektrum von **K5** lässt dennoch vierfachkoordinierte Siliciumspezies vermuten, da sich chemische Verschiebungen von -13,1 und -33,5 ppm zeigen. Bei den Versuchen von **L43** mit SnCl_2Me_2 bzw. GeCl_2Me_2 konnten keine definierten Produkte isoliert werden. Nach der Aufarbeitung wurden nur Produktgemische gewonnen, die NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Die ^1H -NMR-Spektren sind dabei am aussagekräftigsten, da Signale des Liganden sowie Signale der Methylgruppen an den Zentralatomen wiederzufinden sind. Zudem lassen sich chemische Verschiebungen bei 10,4 ppm bzw. zwischen 13 und 14 ppm den protonierten Liganden zuordnen. Bei der Umsetzung **K9** fand keine Komplexierung statt. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnten nur die Ausgangsstoffe mittels ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum liegt ein Signal bei -81,5 ppm vor, welches auf Tetraethoxysilan ($\delta = -81,9 \text{ ppm}^{[64]}$) zurückzuführen ist.

Komplexsynthesen der Liganden 1-[(2-Hydroxyethylimino)methyl]naphthalen-2-ol oder 1-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]naphthalen-2-ol mit Silicium-^[63 a), 65], Germanium-^[61 b)] und Zinnverbindungen^[66] werden in der Literatur bereits erwähnt. Daher erfolgten für diese Arbeit Umsetzungen von **L44** ausschließlich mit SiCl_2Me_2 , SiCl_2Ph_2 und SnCl_2Me_2 . Die ^{29}Si -NMR-Spektren von **K6** und **K7** sind vergleichbar mit den Spektren aus den Umsetzungen von **L43**. Daher liegt bei den Naphthalen-Derivaten ebenfalls die Vermutung nahe, dass diese Liganden keine Höherkoordination des Siliciumatoms bewirken. In den ^1H -NMR-Spektren sind zudem Signale zwischen 14 und 15 ppm zu finden, was auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in der Ligandeneinheit hindeutet. An dieser Stelle soll noch der Versuch von **L45** (Ligand aus der Umsetzung von 2-Hydroxyacetophenon und 3-Aminopropanol) mit Dichlordimethylsilan erwähnt werden. **L45** konnte nur mit geringen Verunreinigungen gewonnen werden. Daher erfolgte die Umsetzung von **L45** *in situ*. Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung ist ein Hauptsignal im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei -4,5 ppm vorhanden und weitere bei -2,4 bis -14,2 ppm. Aufgrund dieses Verschiebungsbereiches liegt auch hier die Bildung

vierfachkoordinierter Siliciumverbindungen nahe, da zudem im ^1H -NMR-Spektrum das Signal bei 16,6 ppm auf den protonierten Liganden verweist.

Die in diesem Abschnitt genannten Versuche führten nicht zu den gewünschten Zielverbindungen. Die Untersuchungen zeigen, dass *Schiff*-Base-Liganden mit 3-Hydroxypropyliminogruppen zur Bildung höherkoordinierter Komplexverbindungen mit Elementhalogeniden der Gruppe 14 wenig geeignet sind. Daher wurde auf weitere Versuche verzichtet und die Untersuchungen mit anderen Ligandsystemen in den Vordergrund gestellt.

3.2.2 Synthese von Komplexen mit *N*-Salicylidenamino-säure-Liganden

3.2.2.1 Siliciumkomplexe mit *N*-Salicylidenamino-säure-Liganden

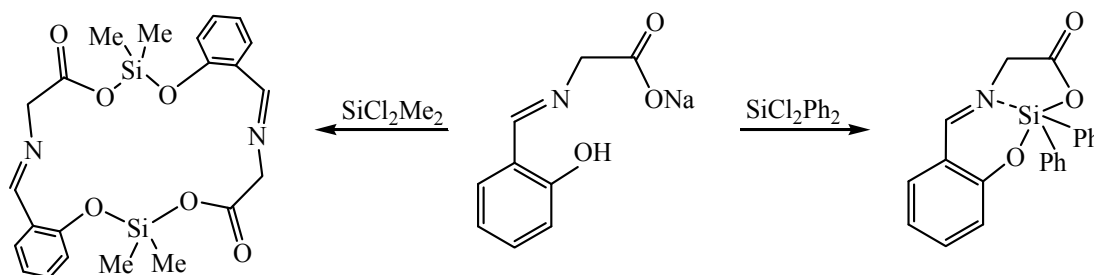
Die *N*-Salicylidenamino-säure-Liganden wurden zunächst mit den Silanen Dichlordimethyl- bzw. Dichlordiphenylsilan umgesetzt. In Tabelle 8 wird ein Überblick über diese Synthesen gegeben und es werden wichtige Signale der ^{29}Si -NMR-Spektren in Lösung aufgelistet.

Tabelle 8: Überblick der Synthesen von *N*-Salicylidenamino-säure-Liganden mit Silanen.

Bez.	Ligand ^{a)}	Silan	Bed.	^{29}Si -NMR [ppm]	
				Hauptsignal	weitere Signale
K10	L1 Sal-GlyNa	SiCl_2Me_2	RT	-22	-
K11	L46 Sal-GlyLi	SiCl_2Ph_2	RF	-98	viele ~-40
K11-V2	L1 Sal-GlyNa	SiCl_2Ph_2	RF	-34	-43
K12	L3 Sal-AlaNa	SiCl_2Me_2	-10 °C	-65	-
K13	L5 Sal-ValNa	SiCl_2Me_2	-10 °C	-65	-
K14	L1 Sal-GlyNa	SiCl_2Me_2	RF	viele zw. 32 bis -68	
K15	L1 Sal-GlyNa	SiCl_2Ph_2	RF	viele zw. 6 bis -99	
K16	L6 Sal-TyrNa	SiCl_2Me_2	0 °C	viele zw. 6 bis -99	
K17	L11 Sal-ThrNa	SiCl_2Me_2	0 °C	5 zw. -8 bis -23	
K18	L7 Sal-MetNa	SiCl_2Ph_2	0 °C	-99	-34 bis -44
K19	L11 Sal-ThrNa	SiCl_2Ph_2	0 °C	viele zw. -34 bis -46	
K20	L14 Sal-LeuNa	SiCl_2Me_2	0 °C	-65	-
K21	L15 Sal-TrpNa	SiCl_2Me_2	0 °C	-69	-
K22	L16 Sal-Phe	SiCl_2Me_2	0 °C	-65	-
K23	L8 Sal-PheNa	SiCl_2Ph_2	0 °C	-100	-33 bis -44

a) Im Abkürzungsverzeichnis können Ligandbezeichnungen nachgeschlagen werden.

Die Signale von **K10** und **K11-V2** deuten auf vierfachkoordinierte Siliciumkomplexe hin. Demgegenüber kann bei den Umsetzungen mit SiCl_2Ph_2 (**K11**, **K15**, **K18**, **K23**) die Bildung höherkoordinierter Komplexe postuliert werden, da vergleichbare Komplexe einen ähnlichen Verschiebungsbereich aufweisen (siehe Kapitel 5.4). In Schema 18 werden die möglichen Reaktionswege zur Bildung vier- und fünffachkoordinierter Siliciumkomplexe exemplarisch für die Reaktionen mit **L1** aufgezeigt.



Schema 18

Zudem kann man auch bei den Verbindungen **K12**, **K13**, **K20**, **K21** und **K22** von der Bildung fünffachkoordinierter Komplexe ausgehen, da die ^{29}Si -NMR-Lösungsspektren je ein Hauptsignal zwischen -65 und -69 ppm aufweisen.

Aus den Reaktionslösungen der bisher beschriebenen Versuche konnten einzig bei **K18** Kristalle nach der Aufarbeitung gewonnen werden. Die anschließende Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigte die Bildung der fünffachkoordinierten Siliciumspezies mit einem O,N,O'-Ligandgerüst und zwei gebundenen Phenylgruppen am Siliciumatom. Diese Verbindung ist nicht chiral und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Des Weiteren befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei eines eine Fehlordnung innerhalb einer am Siliciumatom gebundenen Phenylgruppe aufweist. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 10 dargestellt. Der Vergleich der Strukturparameter zeigt nur geringfügige Unterschiede zwischen den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen.

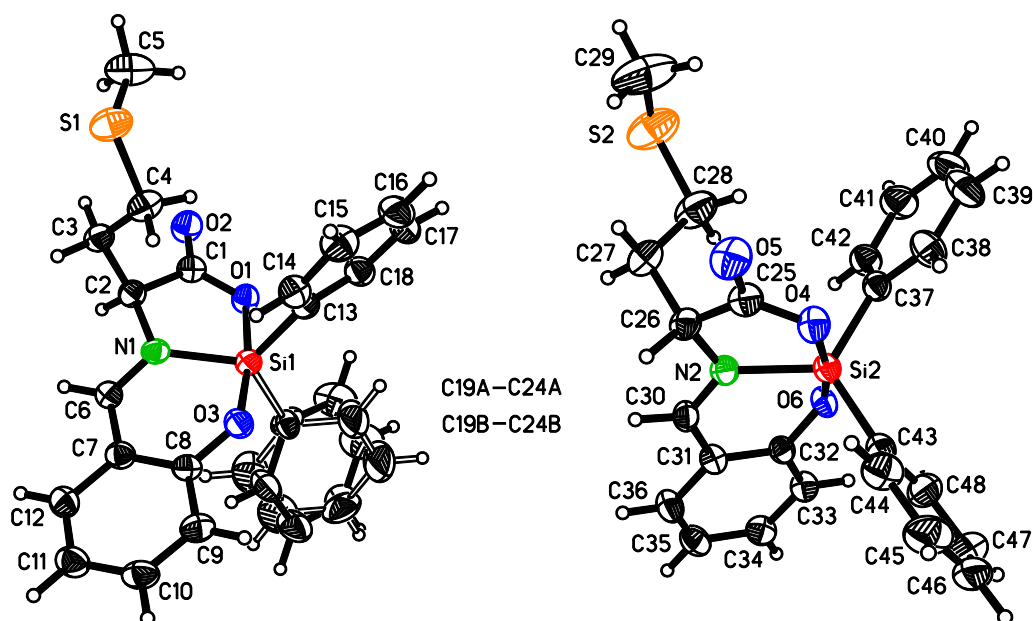


Abbildung 10: Molekülstrukturen von **K18** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Ein Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (Tabelle 9) zwischen dem Liganden **L7** und dem Komplex **K18** kann Aufschluss über bestehende Ab- bzw. Entschirmungseffekte der betreffenden Atomkerne durch die Komplexbildung geben.

Tabelle 9: Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren [ppm] von **L7** und **K18**.

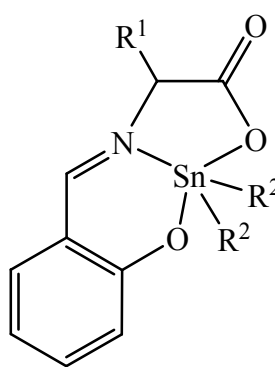
^1H -NMR	L7	K18	^{13}C -NMR	L7	K18
CH_3	2,04	2,00	S- CH_3	14,8	15,1
$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	1,93 - 2,53	1,96 - 2,64	S- CH_2	30,6	29,2
CH-COO	3,80	4,51	S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$	33,6	33,3
H_{ar}	6,77 - 7,39	6,93 - 7,99	CH-COO	71,6	65,5
HC=N	8,43	8,58	Si-Ph	117,3 - 132,3 (5 Signale)	116,4 - 140,4 (12 Signale)
			HC=N	163,1	165,0
			COO	172,9	170,4
			$\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$	164,3	170,9

Eine tiefergehende Diskussion zu den Verschiebungswerten der aromatischen Kohlenstoffatome des Ligandgerüsts wird nicht erbracht, da durch die Einführung der Phenylgruppen am Siliciumatom keine eindeutige Zuordnung dieser Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum möglich ist. Im ^1H -NMR-Spektrum ist eine Tieffeldverschiebung bei allen Signalen bis auf das der Methylgruppe erkennbar. Die Koordination des Liganden am Siliciumatom erfolgt durch Bereitstellung der freien Elektronenpaare des Stick- und Sauerstoffatoms des Liganden. Dadurch kommt es

zur Elektronendichterniedrigung im Liganden und die Protonen werden entschirmt. Der geringste Einfluss wird hierbei auf die Methylgruppe im Liganden ausgeübt, da dieser die größte Entfernung zum Siliciumatom aufweist. Hingegen lässt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum keine allgemeingültige Tendenz finden, da sowohl Hoch- wie auch Tieffeldverschiebungen zu beobachten sind.

3.2.2.2 Zinnkomplexe mit *N*-Salicylidenamino-säure-Liganden

In der Literatur wird eine Vielzahl an Zinnkomplexen mit *N*-Salicylidenamino-säure-Liganden beschrieben. In Schema 19 wird die Strukturformel unter Angabe der Reste R^1 und R^2 bisher veröffentlichter Substanzen dargestellt. Die Substanzklasse ist von großem Interesse, da diese Verbindungen bereits Anti-Tumoraktivitäten aufwiesen ^[67, 76].



R^1	R^2	Lit.	R^1	R^2	Lit.
H	Et	[67]	CH ₂ -(3-indolyl)	Et	[68]
H	<i>n</i> -Bu	[32, 69]		<i>n</i> -Bu	[73 b)]
H	Ph	[32, 70]	<i>i</i> -Pr	CH ₂ -(C ₆ H ₄)-F	[71]
Me	Ph	[32]	<i>sec</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	[32]
Et	Ph	[32]	<i>sec</i> -Bu	Ph	[32]
<i>i</i> -Pr	Et	[68]	<i>i</i> -Bu	Ph	[72]
<i>i</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	[73]	<i>n</i> -Hex	Ph	[32]
<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	[74]	Ph	Ph	[32]
<i>i</i> -Pr	Ph	[32, 75]	CH ₂ Ph	Ph	[76]

Schema 19

Die Kristallstrukturen werden als monomere Komplexmoleküle ^[32, 70, 71, 72, 73, 74, 75], trimere Moleküleinheiten ^[32, 67, 68, 69] oder kettenförmige Polymerstrukturen ^[32, 68, 76] beschrieben.

Für diese Arbeit wurden die in Tabelle 10 aufgeführten Versuche durchgeführt. Die Zielverbindungen **K26** und **K27** konnten nicht isoliert werden, jedoch weisen die NMR-spektroskopischen Analysen auf die Bildung höherkoordinierter Komplexe hin.

Tabelle 10: Übersicht zu den Umsetzungen der Liganden des Typs *N*-Salicylidenamino-säure mit Zinnverbindungen.

Komplex	Ligand ^{a)}	Stannan	Hauptsignal(e) ¹¹⁹ Sn-NMR [ppm]
K24	L1 Sal-GlyNa	SnCl ₂ Me ₂	-158,9 (br)
K25	L3 Sal-AlaNa	SnCl ₂ Me ₂	-165,0 (br)
K26	L5 Sal-ValNa	SnCl ₂ Me ₂	-67,1 (br); -152,6
K27	L1 Sal-GlyNa	SnClBu ₃	117,0 (br); 115,2 (br); -12,3; -196,9

a) Im Abkürzungsverzeichnis können Ligandbezeichnungen nachgeschlagen werden.

Kristalline Zinnkomplexe, deren Strukturen noch nicht röntgenkristallographisch belegt wurden, konnten bei den Umsetzungen von *N*-Salicyliden-Na-glycinat (**K24**) und -Na-alaninat (**K25**) erzielt werden. Erstmals werden damit Komplexstrukturen beschrieben, deren Zentralatome an jeweils zwei Methylgruppen neben den O,N,O'-Liganden gebunden sind. Die Molekülstruktur von **K24** wird in Abbildung 11 ersichtlich. Dieser Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und beinhaltet ein Komplexmolekül und ein Lösungsmittelmolekül MeOH in der asymmetrischen Einheit.

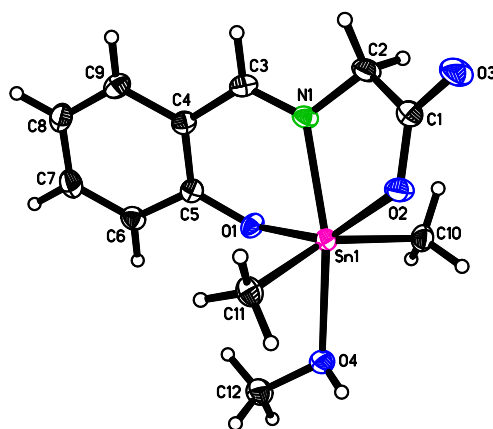


Abbildung 11: Molekülstruktur von **K24** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Durch die zusätzliche Koordination des Sauerstoffatoms des Methanols an das Zinnatom wird eine Erweiterung der Koordinationssphäre erreicht. Des Weiteren treten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom von MeOH und einem benachbarten Carboxyl-Sauerstoffatom auf. Die Lage zweier Komplexmoleküle zueinander wird in Abbildung 12 dargestellt. Dabei kann die Wechselwirkung zwischen Sn1 und O2A bzw. O2 und Sn1A als siebente Koordinationsstelle am Zinnatom angesehen werden, da diese Kontakte einen Abstand von 3,147 Å

aufweisen und somit unterhalb der Summe der *van-der-Waals*-Radien beider Atome liegen (Sauerstoff: 1,5 Å, Zinn: 2,2 Å ^[52]).

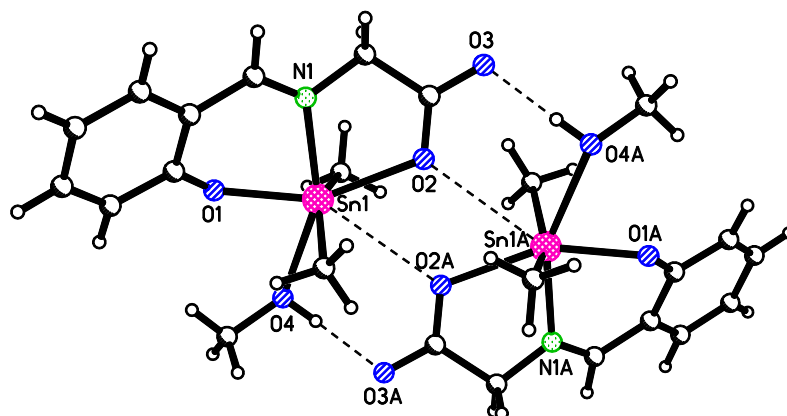
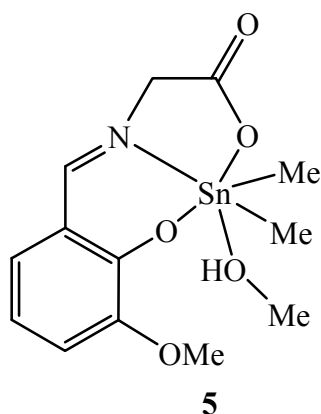


Abbildung 12: Darstellung der Wechselwirkungen zweier Moleküle **K24** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

In Tabelle 11 werden wichtige Bindungsparameter von **K24** den Literaturwerten aus [32, 68, 71, 72, 73, 74, 75] gegenübergestellt. Dabei werden die Minimum- bzw. Maximumwerte von Bindungslängen und -winkeln der bereits publizierten monomeren Strukturen wiedergegeben. Diese Verbindungen werden jedoch nur als fünffachkoordinierte Komplexe beschrieben, d. h. es befindet sich keine sechste Koordinationsstelle am Zinnatom. Daher wird ein strukturell ähnlicher Zinnkomplex ^[77] (**5**, Schema 20), dessen Zentralatom zusätzlich an ein Lösungsmittelmolekül gebunden ist, zum Vergleich in Tabelle 11 herangezogen.



Schema 20

Die Komplexe **K24** und **5** besitzen vergleichbare Strukturparameter. Dies kann mit der hohen Übereinstimmung der Molekülstruktur erklärt werden, da Verbindung **5** nur eine zusätzliche Methoxygruppe am Phenylring aufweist, und diese keinen großen Einfluss auf die Bindungslängen und -winkel im Koordinationspolyeder hat.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **K24** und **5** ^[77]. Für die Verbindungen aus der Literatur [32, 68, 71, 72, 73, 74, 75] werden die Minimal- und Maximalwerte der Bindungslängen und -winkel angegeben. Die Bezeichnung der Atome ergibt sich aus Abbildung 11.

	K24	5	Verbindungen aus [32, 68, 71, 72, 73, 74, 75]	
			Min.	Max.
Sn1-N1	2,225(2)	2,241(3)	2,135	2,187
Sn1-O1	2,101(1)	2,107(2)	2,059	2,118
Sn1-O2	2,342(1)	2,304(2)	2,117	2,191
Sn1-O4	2,543(1)	2,518(2)	-	-
Sn1-C10	2,101(2)	2,099(3)	2,082	2,161
Sn1-C11	2,101(2)	2,097(3)	2,100	2,168
O1-Sn1-O2	150,5(1)	152,7(1)	154,7	161,8
N1-Sn1-O1	79,9(1)	80,5(1)	80,6	85,4
N1-Sn1-O2	70,7(1)	72,3(1)	74,3	76,6
O1-Sn1-C10	100,1(1)	100,0(1)	90,2	100,3
O1-Sn1-C11	97,5(1)	97,5(1)	90,7	97,4
O2-Sn1-C10	87,9(1)	86,4(1)	91,1	98,5
O2-Sn1-C11	87,3(1)	86,6(1)	91,1	98,4
N1-Sn1-C10	99,9(1)	98,5(1)	107,1	125,6
N1-Sn1-C11	104,4(1)	102,9(1)	107,1	125,4
C10-Sn1-C11	152,1(1)	154,2(2)	118,7	144,6
N1-Sn1-O4	155,8(1)	156,6(1)	-	-
O1-Sn1-O4	76,6(1)	76,2(2)	-	-
O2-Sn1-O4	132,9(1)	131,1(1)	-	-

Deutliche Unterschiede sind im Vergleich mit den fünffachkoordinierten Zinnkomplexen erkennbar. Die Sn1-N1- und Sn1-O1/O2-Bindungslängen sind bei den sechsfach gebundenen Zinnatomen größer, da diese durch ein weiteres Sauerstoffatom koordiniert werden.

Die Verbindung **K25** kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ aus und beinhaltet ein trimeres Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Eine strukturell vergleichbare Verbindung wurde von *H. I. Beltrán* hergestellt, wobei Glycin als Aminosäure zum Einsatz kam und am Zinnatom Butyl- anstelle von Methylgruppen vorliegen ^[32]. Die Erweiterung der Koordinationssphäre zur Sechsfachkoordination wird durch die Wechselwirkung des Zinnatoms mit dem Carboxyl-Sauerstoffatom eines benachbarten Moleküls realisiert, wobei dieses Sauerstoffatom in *trans*-Stellung zum Stickstoffatom steht.

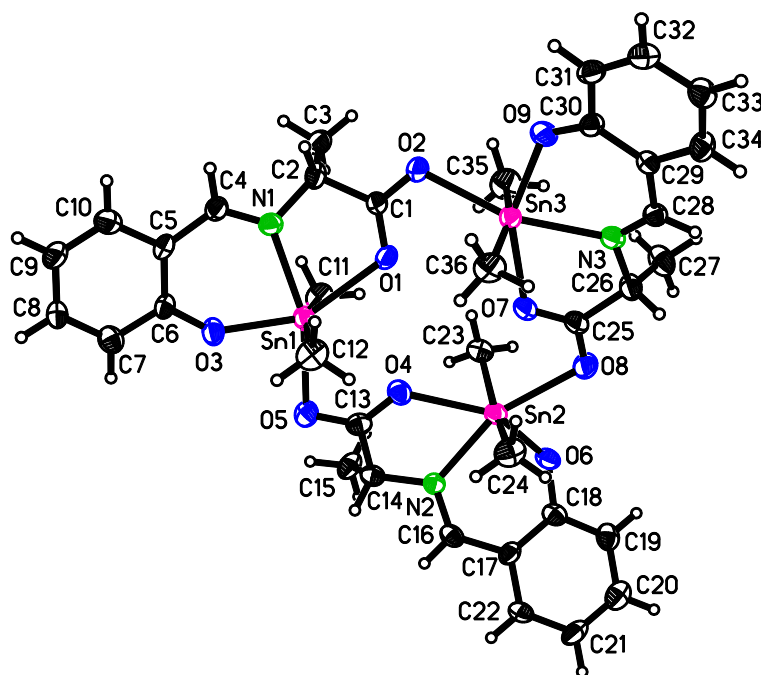


Abbildung 13: Molekülstruktur von **K25** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Die intermolekularen Sn-O-Abstände belaufen sich auf 2,367(3) Å (Sn1-O5), 2,385(3) Å (Sn2-O8) und 2,309(3) Å (Sn3-O2). Diese Bindungsabstände liegen somit unterhalb der Summe der *van-der-Waals*-Radien beider Atome (Sauerstoff: 1,5 Å, Zinn: 2,2 Å ^[52]) und sind vergleichbar mit den intramolekularen Sn-O(Carboxylgruppe)-Abständen. Die Sn1-N1- bzw. Sn1-O1-Bindungslängen betragen 2,294(3) Å bzw. 2,357(3) Å und sind somit größer als bei den vergleichbaren fünffachkoordinierten Komplexen aus Tabelle 11. Hingegen ist die Sn1-O3-Bindungslänge von 2,111(3) Å vergleichbar mit den bereits aufgeführten Zinnkomplexen. Der O1-Sn1-O3-Winkel beträgt 151,7(1)° und ist vergleichbar mit den analogen Winkeln der Verbindungen aus Tabelle 11. Die Winkel C-Sn1(2,3)-C mit 162,0(2)° (Sn1), 157,6(2)° (Sn2) und 162,1(2)° (Sn3) sind deutlich größer als die in Tabelle 11 aufgeführten analogen Winkel von 118,7° bis 144,6°, was in der Bildung der oktaedrischen Koordinationssphäre der Zinnatome begründet liegt. In Abbildung 14 wird die Wannenkonfiguration des Trimeren verdeutlicht, wobei die Phenylgruppen in dieselbe Richtung zeigen.

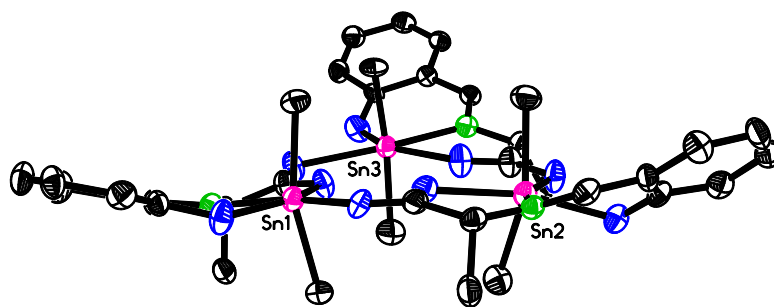


Abbildung 14: Veranschaulichung der Wannenkonfiguration des Trimeren **K25** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

3.2.3 Komplexe mit *N*-[1-(2-Hydroxyphenyl)ethyliden]aminosäure-Liganden

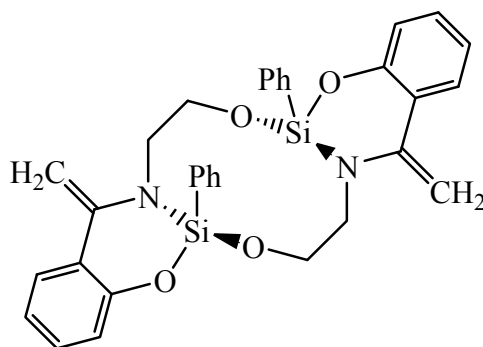
Ein Überblick zu den in diesem Kapitel beschriebenen Umsetzungen wird in Tabelle 12 gegeben.

Tabelle 12: Übersicht zu den Umsetzungen der Liganden des Typs *N*-[1-(2-Hydroxyphenyl)ethyliden]aminosäure mit Siliciumverbindungen.

Komplex	Ligand ^{a)}	Silan	Signal(e) ²⁹ Si-NMR [ppm]
K28	L2 AcPh-GlyNa	SiCl ₂ Me ₂	-
K29	L2 AcPh-GlyNa	SiCl ₂ Ph ₂	-33,7; -36,7; -42,9
K30	L4 AcPh-AlaNa	SiCl ₂ (CH ₂) ₅	-67,0
K31	L9 AcPh-PheNa	SiCl ₂ Me ₂	-65,6

a) Im Abkürzungsverzeichnis können Ligandbezeichnungen nachgeschlagen werden.

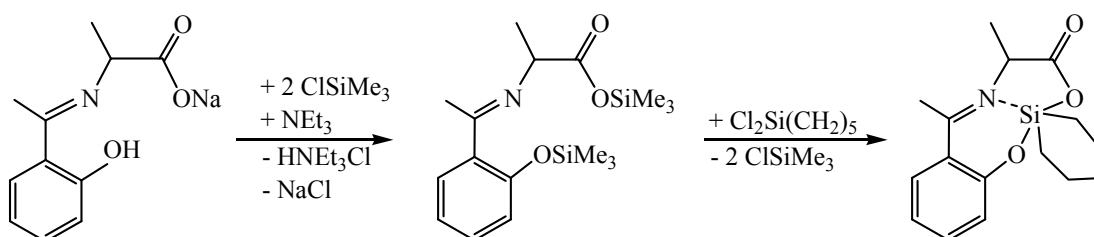
Die Umsetzung von **L2** (AcPh-GlyNa) erfolgte mit Dichlordimethylsilan zu **K28** bzw. Dichlordiphenylsilan zu **K29**. Nach der Aufarbeitung von **K28** wurde ein gelber Feststoff gewonnen. Die durchgeführte NMR-spektroskopische Analyse ergab im ²⁹Si-NMR-Spektrum keine Signale. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale des Liganden unverändert vorhanden, weshalb von keiner Umsetzung des Liganden ausgegangen werden kann. Hingegen konnten bei **K29** im ²⁹Si-NMR-Spektrum Signale zwischen -34 bis -43 ppm beobachtet werden, was auf die Bildung tetrakoordinierter Komplexe hindeutet. Da bei der Aufarbeitung keine kristallinen Verbindungen isoliert werden konnten, kann an dieser Stelle wiederum nur die Vermutung aufgestellt werden, dass die Bildung von Makrocyclen begünstigt ist. Dies konnte bereits bei der Synthese ähnlicher Komplexe (Schema 21) nachgewiesen werden ^[78].



Schema 21

Zudem konnte ein Nebenprodukt identifiziert werden, das aus der Reaktionslösung von **K29** kristallin ausgefallen ist. Mittels der Röntgenkristallstrukturanalyse konnte die Bildung von Hexaphenylcyclotrisiloxan $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_3$ belegt werden, welches durch Hydrolyse entstanden sein muss.

Ein weiterer Versuch wurde mit **L4** (AcPh-AlaNa) durchgeführt. Dabei erfolgte zunächst die Umsetzung mit Chlortrimethylsilan. Danach wurde der erhaltene Rückstand *in situ* mit Dichlorsilacyclohexan umgesetzt (Schema 22).



Schema 22

Nach der Aufarbeitung entstanden in der Reaktionslösung Kristalle. Durch die Röntgenkristallstrukturanalyse ist die eindeutige Aufklärung der Molekülstruktur eines pentakoordinierten Siliciumkomplexes mit einer *N*-Salicylidenamino-säure-Struktureinheit als tridentater Ligand erstmalig gelungen*. In Abbildung 15 wird die Molekülstruktur der Verbindung dargestellt. **K30** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und besitzt ein kristallographisch unabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit. Zudem weist die Methylgruppe in der Acetophenon-Struktureinheit eine Fehlordnung auf, wohingegen die Methylgruppe der Aminosäure keine freie Drehbarkeit um die C2-C3-Bindungsachse zeigt.

* Recherche CSD ^[39] version 5.36, Stand vom 13.07.2015.

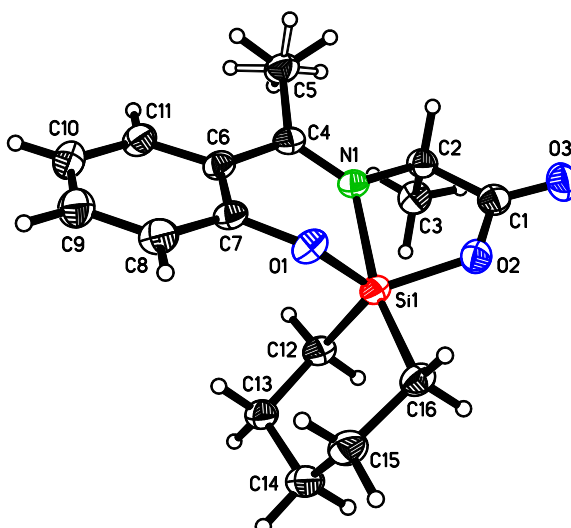


Abbildung 15: Molekülstruktur von **K30** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Die Bindungslängen im Koordinationspolyeder sind vergleichbar mit strukturell ähnlichen Komplexen ^[28 a), 29 a), 60 d)]. Die Berechnung des Geometrieparameters (siehe Kapitel 6.1) ^[79] ergibt 0,73, wodurch der Komplex bevorzugt als trigonale Bipyramide mit der axialen Hauptachse C16-Si1-N1 beschrieben werden kann. Die Analyse der endocyclischen Torsionswinkel des Silacyclohexan-Ringes zeigt eine Sesselkonfiguration (Tabelle 13), wobei dieser Sessel geringfügig von der idealen Form abweicht.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] in **K30**.

Si1-O1	1,703(1)	O2-Si1-C12	121,5(1)
Si1-O2	1,748(1)	Si1-C12-C13-C14	-60,4(2)
Si1-N1	2,088(2)	C12-C13-C14-C15	64,7(2)
Si1-C12	1,880(2)	C13-C14-C15-C16	-61,2(2)
Si1-C16	1,896(2)	C14-C15-C16-Si1	56,2(2)
C16-Si1-N1	167,1(1)	C15-C16-Si1-C12	-48,4(2)
O1-Si1-O2	123,5(1)	C16-Si1-C12-C13	49,1(1)
O1-Si1-C12	113,0(1)		

Der Winkel zwischen den Ebenen, die durch C6-C7-C8-C9-C10-C11 bzw. O1-N1-O2 aufgespannt werden, ist 8,8(1)°, wodurch der Aminosäurerest leicht verdreht zum Phenylring steht.

Die Umsetzung von **L9** zu **K31** erfolgte analog **K30**, jedoch konnte aus dem Reaktionsgemisch die Zielverbindung nicht isoliert werden. Die Auswertung der ²⁹Si- und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃-Lösung) lassen die Annahme zu, dass die fünffachkoordinierte Verbindung entstanden ist.

3.2.4 Komplexe mit Liganden des Typs *N*-[(2-Hydroxy-4-methoxyphenol)-phenylmethylen]aminosäure

Es erfolgten sechs Synthesversuche der Liganden des Typs *N*-[(2-Hydroxy-4-methoxyphenol)phenylmethylen]aminosäure mit Dichlordimethyl- bzw. -diphenylsilan (Tabelle 14). Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen deuten bei allen Verbindungen auf fünffachkoordinierte Komplexe hin.

Tabelle 14: Übersicht zu den Umsetzungen der Liganden des Typs 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-Aminosäure-Derivaten.

Komplex	Ligand ^{a)}	Silan	Hauptsignal ^{29}Si -NMR [ppm]
K32	L30 HMBP-GlyNa	SiCl_2Me_2	-65,6
K33	L30 HMBP-GlyNa	SiCl_2Ph_2	-99,7
K34	L32 HMBP-AlaNa	SiCl_2Ph_2	-99,2
K35	L33 HMBP-ValNa	SiCl_2Me_2	-65,1
K36	L35 HMBP-PheNa	SiCl_2Ph_2	-97,4
K37	L31 HMBP-PheglyNa	SiCl_2Ph_2	-98,5

a) Im Abkürzungsverzeichnis können Ligandbezeichnungen nachgeschlagen werden.

Obwohl die Phenylgruppen des Ligandsystems durch ihre Aromatizität und den damit verbundenen π - π -Wechselwirkungen die Kristallbildung begünstigen sollten, konnten nur Einkristalle der Verbindungen **K33** und **K34** für die Strukturanalyse erhalten werden. **K33** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und weist ein Molekül in der asymmetrischen Einheit auf. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 16 dargestellt und belegt die Bildung der fünffachkoordinierten Spezies.

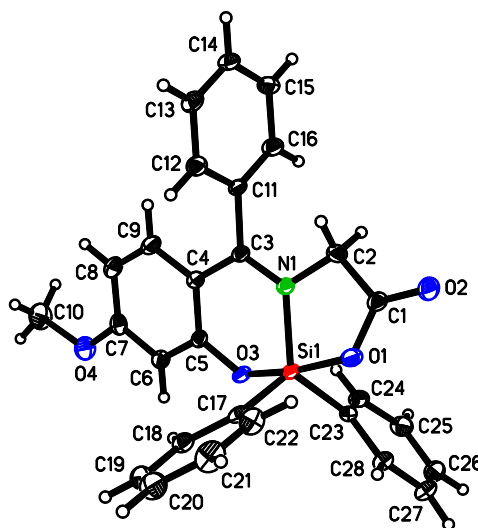
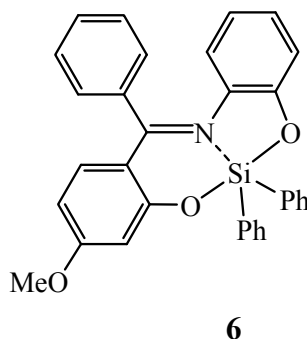


Abbildung 16: Molekülstruktur von **K33** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Ein strukturell ähnlicher Komplex (**6**, Schema 23) wurde von *J. Wagler* und *E. Brendler* ^[28 b)] hergestellt. Dieser besitzt einen Liganden, der aus 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und 2-Aminophenol synthetisiert wurde.



Schema 23

Ein Vergleich ausgewählter Bindungsparameter der Verbindungen **K33** und **6** erfolgt in Tabelle 15. Die Si-N-Bindungslänge ist bei **6** mit 2,107(1) Å deutlich länger als in **K33**. Wagler erklärt diese lange Si-N-Bindung von **6** mit deren *trans*-Stellung zu einer Si-C-Bindung. Jedoch weisen **K33** und **6** ein vergleichbares Koordinationsmuster am Siliciumatom auf, weshalb eine Erklärung der sich stark unterscheidenden Si-N-Bindungen durch die verschiedenen Liganden gefunden werden kann. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen in **6** erreicht der Ligand eine gewisse Rigidität. Hingegen besitzt das Ligandensystem in **K33** eine höhere Flexibilität durch den kettenförmigen Aminosäurerest, wodurch das Stickstoffatom näher am Siliciumatom koordinieren kann. Hingegen sind die Si-O-Bindungen mit je 1,700(1) Å gegenüber **K33** verkürzt. Die deutlich längere Si-O1-Bindungslänge von **K33** kann mit dem Vorhandensein der Carboxylgruppe erklärt werden, da die negative Ladung am O1 durch das zusätzliche Sauerstoffatom O2 delokalisiert vorliegt und somit die Si-O1-Bindung geschwächt wird. Der Geometrieparameter τ ^[79] ergibt 0,79 (**K33**) bzw. 0,47 (**6**). Der Komplex **K33** bevorzugt daher die trigonale bipyramidale Anordnung, wobei die Atome O1 und O3 die axialen Positionen einnehmen. Bei Verbindung **6** kann von einer Übergangsform zwischen trigonaler Bipyramide und quadratischer Pyramide gesprochen werden.

Tabelle 15: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **K33** und **6**. Die Bezeichnung der Atome erfolgt nach Abbildung 16 und wird auf **6** übertragen.

	K33	6
Si1-O1	1,837(1)	1,700(1)
Si1-O3	1,750(1)	1,700(1)
Si1-N1	1,873(1)	2,107(1)
Si1-C17	1,894(1)	1,878(1)
Si1-C23	1,882(1)	1,906(1)
O1-Si1-O3	170,8(1)	137,2(1)
N1-Si1-C17	115,8(1)	89,0(1)
N1-Si1-C23	123,2(1)	165,6(1)
C17-Si1-C23	120,5(1)	105,3(1)
O1-Si1-C17	91,9(1)	108,9(1)
O3-Si1-C17	96,6(1)	111,2(1)

Die Verbindung **K34**, deren Struktur in Abbildung 17 dargestellt wird, besitzt im Vergleich zu **K33** eine Methylgruppe anstelle eines Wasserstoffatoms in der Aminosäure-Struktureinheit.

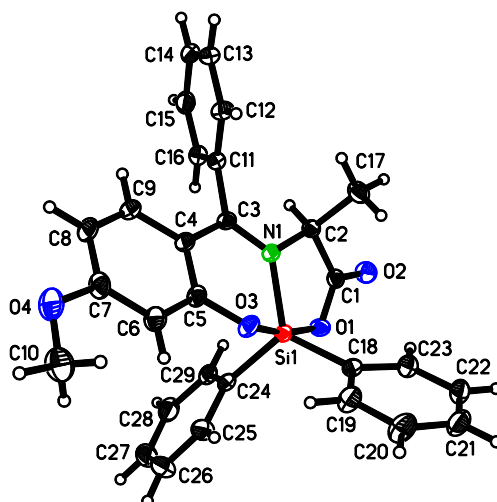


Abbildung 17: Molekülstruktur von **K34** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, CHCl_3 nicht abgebildet).

K34 kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül CHCl_3 neben einem Si-Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Der größte Unterschied zu **K33** besteht im Si1-O1-Bindungsabstand (**K34**: 1,807(1) Å, **K33**: 1,837(1) Å). Die Bindungswinkel beider Strukturen sind nur geringfügig verschieden, was durch den Geometrieparameter τ ^[79] von 0,75 (**K34**) bestätigt wird. Im Ligandensystem stehen die beiden Phenylringe in einem Winkel von 71,1(1)° zueinander (**K33**: 82,8(1)°). Zudem unterscheiden sich die Torsionswinkel C8-C7-O4-C10 mit -179,8(2)° (**K34**) und -3,8° (**K33**) stark voneinander. Hingegen

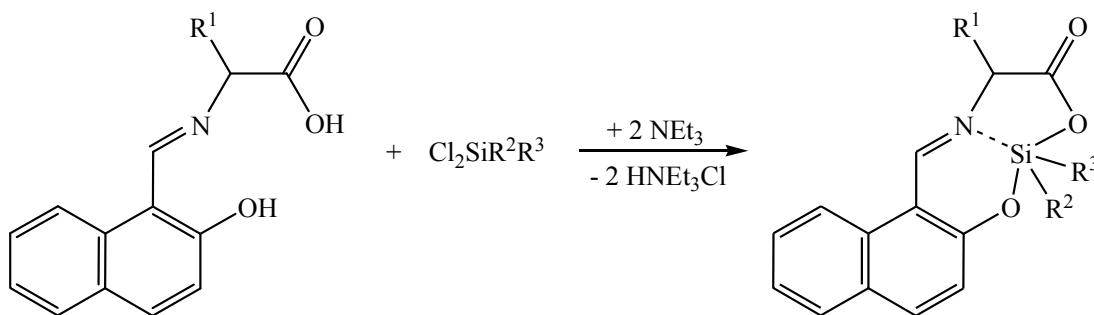
besteht ein geringerer Unterschied bei den Verdrehungen der Phenylgruppen zueinander am Siliciumatom zwischen den beiden Komplexen **K34** (56,8(1)°) und **K33** (73,3(1)°).

3.2.5 Komplexe mit *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)amino-säure-Liganden

3.2.5.1 Siliciumkomplexe mit *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)amino-säure-Liganden

3.2.5.1.1 Synthese der fünffachkoordinierten Komplexe

Die Herstellung der *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)amino-säure-Liganden erfolgte ohne Einsatz einer Hilfsbase. Daher entsteht der freie Ligand und nicht das Natriumsalz der Carbonsäure wie bei den bisher beschriebenen Ligandsynthesen. Somit konnte bei der darauffolgenden Umsetzung mit Silanen unter Einsatz von Triethylamin HCl abgespalten und als HNEt_3Cl gebunden werden (Schema 24). Anschließend wurde das Ammoniumsalz abfiltriert und die Reaktionslösung aufgearbeitet.



Schema 24

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen der *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)amino-säure-Liganden mit Dichlordiorganylsilanen im Verhältnis 1:1. Die Reaktionen von **L22** werden in Kapitel 3.2.6 besprochen.

Tabelle 16: Umsetzungen von *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure-Liganden mit Dichlordiorganylsilanen im Verhältnis 1:1.

Bez.	Ligand ^{a)}	Silan	δ ²⁹ Si-NMR [ppm]
K38	L19 Naph-Gly	SiCl ₂ Me ₂	-64
K39	L19 Naph-Gly	SiCl ₂ Ph ₂	-34, -99
K40	L19 Naph-Gly	SiCl ₂ MePh	-81
K41	L21 Naph-Phe	SiCl ₂ Me ₂	-66
K42	L21 Naph-Phe	SiCl ₂ Ph ₂	-29 (Hauptsignal), -37, -37
K43	L20 Naph-Ala	SiCl ₂ Me ₂	-67
K44	L23 Naph-Tyr	SiCl ₂ Me ₂	viele zw. -4 und -67
K45	Naph-Thr ^{b)}	SiCl ₂ Me ₂	viele zw. -1 und -67
K46	Naph-Thr ^{b)}	SiCl ₂ Ph ₂	viele zw. -31 und -101
K47	L25 Naph-Ser	SiCl ₂ Me ₂	viele zw. 1 und -73
K48	L25 Naph-Ser	SiCl ₂ Ph ₂	viele zw. -33 und -45
K49	L26 Naph-Met	SiCl ₂ Me ₂	-65
K50	L26 Naph-Met	SiCl ₂ Ph ₂	-99
K51	L20 Naph-Ala	SiCl ₂ MePh	-83, -83
K52	L21 Naph-Phe	SiCl ₂ MePh	-82
K53	L20 Naph-Ala	SiCl ₂ Vin ₂	-102
K54	L20 Naph-Ala	SiClMe ₃	27
K55	Naph-Phegly ^{b)}	SiCl ₂ Vin ₂	-101
K56	L27 Naph-Leu	SiCl ₂ Me ₂	-66
K57	L28 Naph-His	SiCl ₂ Me ₂	-69

a) Im Abkürzungsverzeichnis können Ligandbezeichnungen nachgeschlagen werden.

b) Liganden wurden von *G. Warncke* zur Verfügung gestellt ^[50, Ligand 1f und 1d].

Es existieren bereits Strukturen analoger Komplexe, die u. a. Bor ^[80], Vanadium ^[81], Nickel ^[82] oder Kupfer ^[82 c), 83] als Zentralatom aufweisen. Hingegen wurden bisher in der Literatur keine Molekülstrukturen von Siliciumverbindungen mit *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure-Liganden beschrieben (siehe Seite 13). Somit werden im folgenden Abschnitt erstmalig Aussagen zu diesen Molekülstrukturen getroffen, die durch die in dieser Arbeit angefertigten Röntgenkristallstrukturanalysen bestätigt werden. Kristalle konnten bei **K38**, **K40**, **K41**, **K43**, **K51**, **K53**, **K55** und **K56** meist aus einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und *n*-Hexan isoliert werden. Die Molekülstrukturen von **K38**, **K41**, **K43** und **K56** sollen miteinander verglichen werden (Abbildung 18), da diese Verbindungen mit dem gleichen Dichlordiorganylsilan hergestellt wurden und sich somit nur im Aminosäurerest unterscheiden.

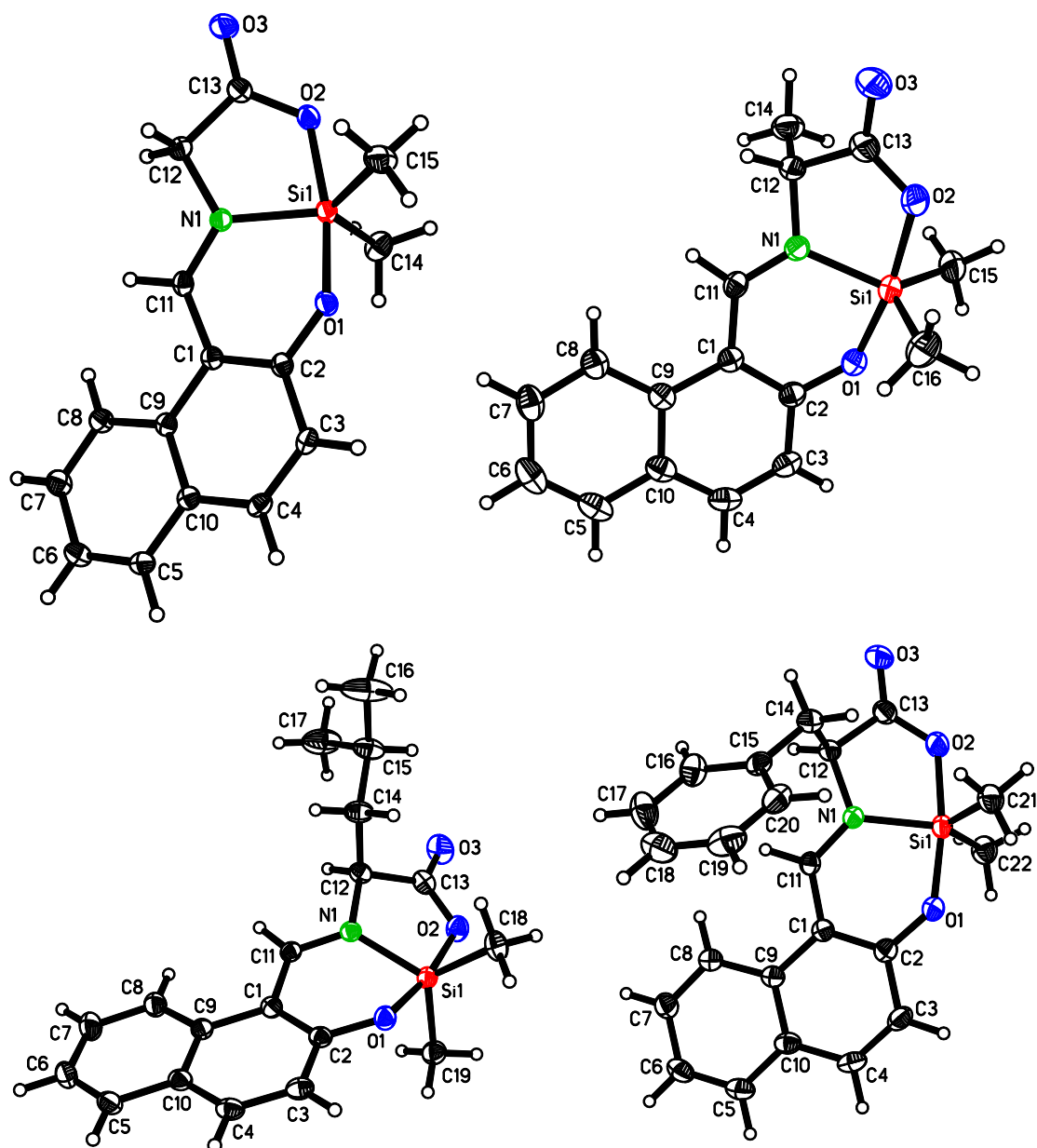


Abbildung 18: Molekülstrukturen von **K38** (oben links), **K43** (oben rechts), **K56** (unten links) und **K41** (unten rechts) (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Für **K38** erfolgt die Darstellung für nur ein kristallographisch unabhängiges Molekül.

Die Verbindung **K38** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und besitzt als einzige der vier Verbindungen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. **K43**, **K56** und **K41** besitzen jeweils nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit. **K43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält somit Moleküle der *R*- wie auch der *S*-Form. Ein racemisches Gemisch liegt ebenfalls bei Verbindung **K56** vor, welche in der monoklinen Raumgruppe C_c auskristallisiert. Diese Raumgruppe ist zwar nicht-zentrosymmetrisch, enthält aber eine Gleitspiegelebene, wodurch sowohl Moleküle der *R*- als auch der *S*-Form von

K56 im Kristall enthalten sind. **K41** kristallisiert als chiraler Komplex in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Moleküle besitzen die *S*-Konfiguration, was aufgrund der Verwendung von L-Phenylalanin bei der Ligandsynthese zu erwarten war und durch den *Flack*-Parameter^[90] von -0,10(9) untermauert wird.

Die Bindungslängen Si1-N1 liegen zwischen 1,851(1) (**K41**) und 1,858(1) Å (**K56**). Die Si1-O1-Bindungslänge liegt zwischen 1,789(1) (**K41** und **K43**) und 1,804(1) Å (**K56**). Signifikante Unterschiede können zwischen den beiden Si1-O-Bindungslängen beobachtet werden, da die Bindungen vom Siliciumatom zum zweiten Sauerstoffatom O2 um Werte von 0,048 (**K56**) bis 0,070 Å (**K43**) länger sind. Die Bindungswinkel in den Koordinationspolyedern weisen keine großen Unterschiede auf, was durch die Geometrieparameter τ ^[79] von 0,74 und 0,78 (**K38**), 0,84 (**K43**), 0,78 (**K56**) und 0,79 (**K41**) bestätigt wird. Die Geometrie der Molekülstruktur aller vier Verbindungen kann als leicht verzerrte trigonale Bipyramide mit der Hauptachse O1-Si1-O2 beschrieben werden.

Die Komplexe **K40** und **K51** besitzen jeweils eine Methyl- und eine Phenylgruppe neben dem O,N,O'-Ligandengerüst am Siliciumatom. Verbindung **K40**, dessen Molekülstruktur in Abbildung 19 wiedergegeben wird, kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und besitzt drei Moleküle des Siliciumkomplexes und ein Molekül CHCl₃ in der asymmetrischen Einheit.

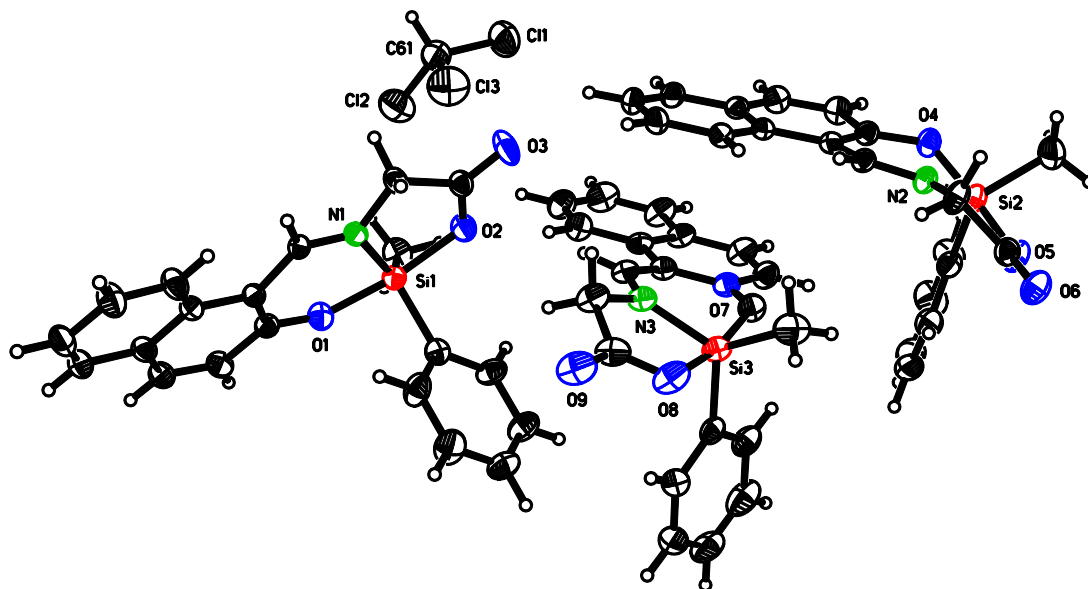
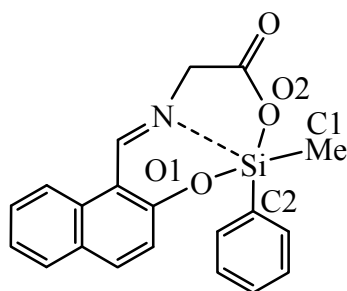


Abbildung 19: Molekülstruktur von **K40** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Beschriftung wurde zur besseren Veranschaulichung nicht für alle Atome vorgenommen.

Die vergleichbaren Bindungslängen der kristallographisch unabhängigen Moleküle unterscheiden sich untereinander nicht signifikant. Hingegen können größere Unterschiede beim Vergleich der Bindungswinkel, vor allem im Koordinationspolyeder, gefunden werden (Tabelle 17). Die unterschiedlichen Torsionswinkel können durch einen Vergleich von Winkeln zwischen verschiedenen Ebenen im Molekül verdeutlicht werden. Dabei wird Ebene 1 durch die zehn Kohlenstoffatome im Naphthylring beschrieben, Ebene 2 durch O1, O2 und N bzw. Ebene 3 durch C1, C2 und N (siehe Molekülstruktur in Tabelle 17).

Tabelle 17: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel [°], Winkel zwischen verschiedenen Ebenen [°] und Geometrieparameter^[79] der drei kristallographisch unabhängigen Moleküle von **K40**.



	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 3
O1-Si-O2	171,9(1)	171,1(1)	168,3(1)
O1-Si-N	89,3(1)	89,0(1)	88,2(1)
O2-Si-N	83,8(1)	82,1(1)	82,6(1)
O1-Si-C1	89,9(2)	92,3(2)	89,6(2)
O2-Si-C1	91,0(2)	92,4(2)	90,2(2)
N-Si-C1	128,2(2)	119,3(2)	127,8(2)
O1-Si-C2	95,1(1)	92,8(1)	96,7(1)
O2-Si-C2	91,5(1)	91,3(1)	93,6(2)
N-Si-C2	112,2(1)	119,2(2)	113,4(1)
C1-Si-C2	119,5(2)	121,3(2)	118,7(2)
E1-E2	12,2(2)	28,9(1)	16,7(1)
E2-E3	88,9(1)	89,6(1)	89,3(1)
τ	0,73	0,83	0,68

Der Winkel E1-E2 verdeutlicht die Flexibilität des Ligandsystems. Das Atom O1 liegt innerhalb der Ebene E1, wodurch der Winkel E1-E2 nur durch die räumliche Anordnung des Aminosäurerestes gegenüber der Naphthyl-Ebene zustande kommt. Die Geometrieparameter^[79] von 0,68 bis 0,83 beschreiben die Molekülstrukturen als verzerrt trigonale Bipyramiden, wobei jeweils die apikalen Positionen durch die beiden Sauerstoffatome besetzt sind. Dies kann zudem durch die Winkel E2-E3 veranschaulicht werden, da diese Werte von annähernd 90° besitzen. Die Geometrieparameter sind vergleichbar mit dem strukturähnlichen Komplex **K38**, dessen Ligandeneinheit ebenfalls aus Glycin hergestellt wurde.

Die Molekülstruktur von **K51** kann in Abbildung 20 betrachtet werden.

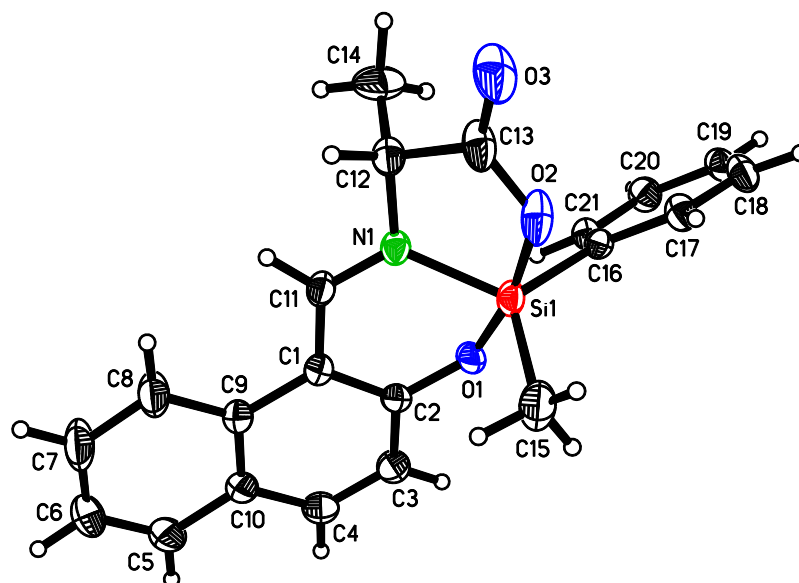


Abbildung 20: Molekülstruktur von **K51** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Verbindung **K51** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, ist somit nicht chiral und weist neben einem Molekül des Siliciumkomplexes noch ein Molekül CHCl_3 in der asymmetrischen Einheit auf. Die Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit denen von **K43**. Dies wird auch durch den Geometrieparameter $\tau^{[79]}$ von 0,81 verdeutlicht.

Bei den Verbindungen **K53** und **K55** (Molekülstrukturen siehe Abbildung 21) sind die Siliciumatome an jeweils zwei Vinylgruppen gebunden. **K53** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ aus, **K55** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Daher besitzen die Kristalle Moleküle der *R*- wie auch *S*-Form, wodurch sich die experimentell ermittelten Drehwerte von 0° erklären. Herausragende Unterschiede zu den bereits beschriebenen Komplexen sind in den Strukturparametern nicht erkennbar.

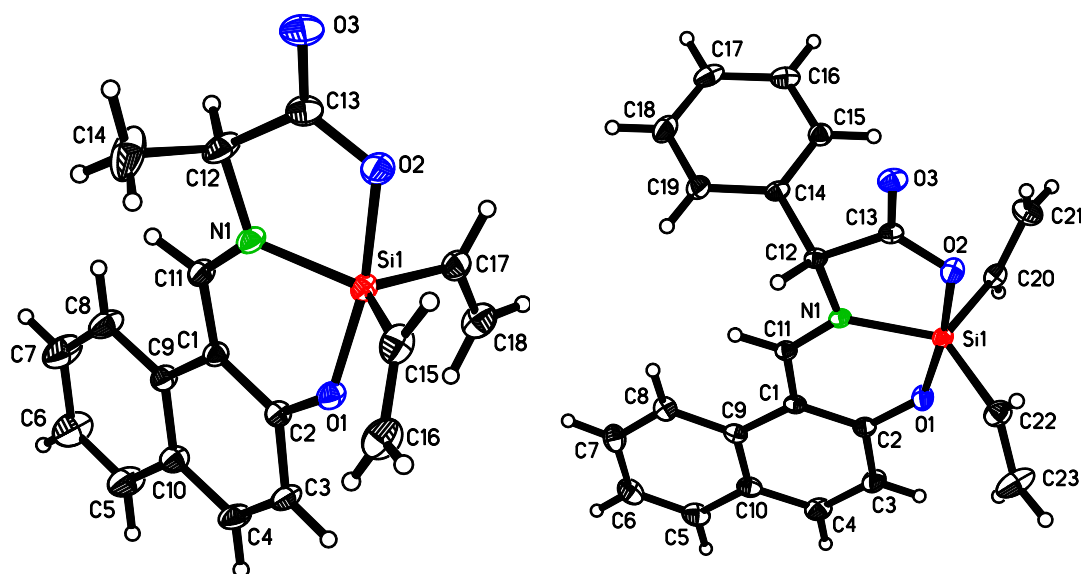
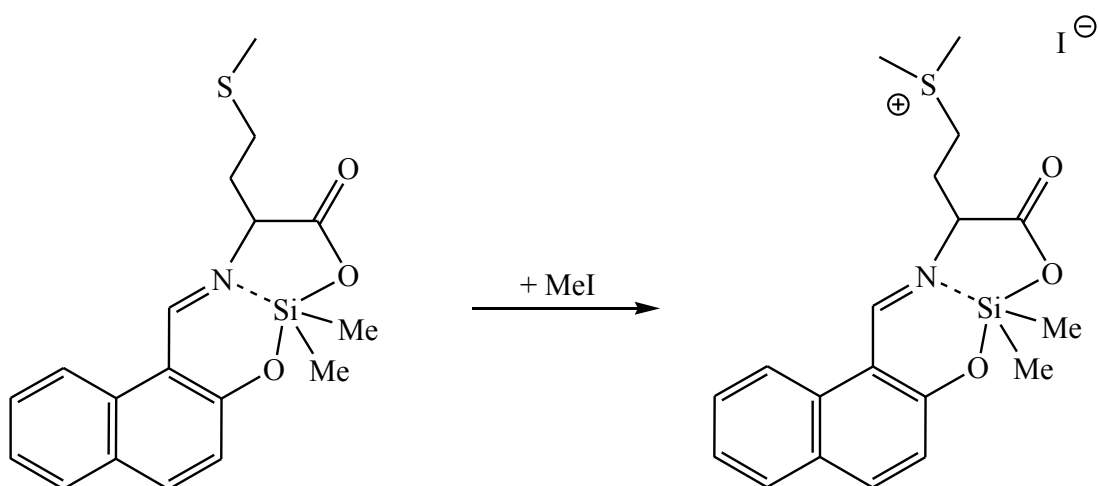


Abbildung 21: Molekülstrukturen von **K53** (links) und **K55** (rechts) (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Für **K53** wird nur ein kristallographisch unabhängiges Molekül dargestellt.

Die Siliciumkomplexe **K43**, **K51**, **K53**, **K55** und **K56** weisen keine optische Aktivität auf. Dies lässt sich auf die Umsetzung optisch inaktiver Liganden zurückführen, da trotz Einsatz von chiralen Aminosäuren die Ligandsynthese zur Racemisierung der *Schiff*-Basen führte (Drehwerte der Liganden sind in Kapitel 5.3 aufgeführt). Jedoch führte auch die Reaktion von **Naph-Phegly** ^[50, Ligand 1d] mit einem spezifischen Drehwert von 56° zur Bildung des nicht chiralen Komplexes **K55**, was durch Racemisierungsreaktionen erklärt werden kann. Die Aufklärung dieser Mechanismen ist nicht Bestandteil dieser Arbeit, jedoch können Erklärungsversuche in der Literatur gefunden werden, wobei sich verschiedene Arbeitsgruppen mit der Racemisierung von Aminosäuren auseinandergesetzt haben ^[84]. Hingegen wurden bei der Umsetzung des optisch inaktiven Liganden **L21** Kristalle des chiralen Komplexes **K41** erhalten. Dies kann damit erklärt werden, dass in **L21** sowohl *R*- als auch *S*-Enantiomere auftreten und nach der Komplexbildung mit Silicium bevorzugt das *S*-Enantiomer auskristallisierte.

Bei der Umsetzung von **L26** mit Dichlordimethylsilan konnten nach der Aufarbeitung ebenfalls Kristalle erhalten werden. Diese wurden einer röntgenkristallographischen Analyse unterworfen. Aufgrund der schlechten Kristallqualität war der *R*-Wert mit 10,4 % sehr hoch. Die dabei ermittelte Raumgruppe C_c ist zwar nicht-zentrosymmetrisch, besitzt aber eine Gleitspiegelebene als Symmetrieelement. Daher müssen Moleküle mit *R*- und *S*-

Konfiguration in der Elementarzelle enthalten sein. Die schlechte Kristallqualität kann durch die mehratomige Kette an der Aminosäureeinheit erklärt werden, da eine starke Fehlordnung durch die Flexibilität dieses Restes auftreten kann. Um diese Beweglichkeit einzuschränken, wurde zunächst eine Komplexierung des vorhandenen Schwefelatoms über ein Metallion angestrebt. Dazu wurde **K49** in DMF gelöst und anschließend mit Kupfer(II)-acetylacetonat versetzt. Da sich die Metallverbindung nicht vollständig löste, musste das Reaktionsgemisch filtriert werden. Aus der klaren dunkelblauen Reaktionslösung konnte jedoch kein Kupferkomplex mit der Verbindung **K49** als Ligand gewonnen werden. Eine weitere Möglichkeit, die schwefelhaltige Kette von **K49** zu fixieren, besteht in der Methylierung von **K49** (Schema 25).



Schema 25

Dazu wurde die Verbindung in THF gelöst. Diese gelbe Lösung wurde mit einem großen Überschuss an Methyljodid versetzt (die stöchiometrische Umsetzung führte nicht zum Ziel). Dabei fiel zunächst ein gelber Feststoff aus. Nachdem dieser abfiltriert wurde, entstand im Filtrat ein feiner kristalliner Niederschlag. Die anschließende Strukturanalyse bestätigte die Bildung des methylierten Komplexes **K49_MeI** (Abbildung 22).

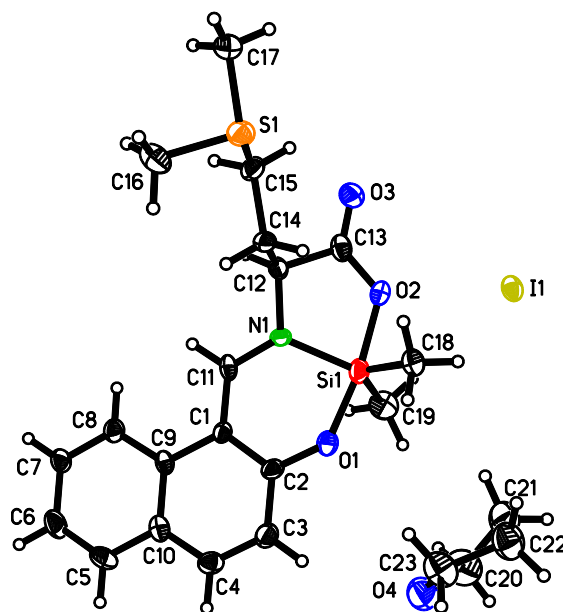
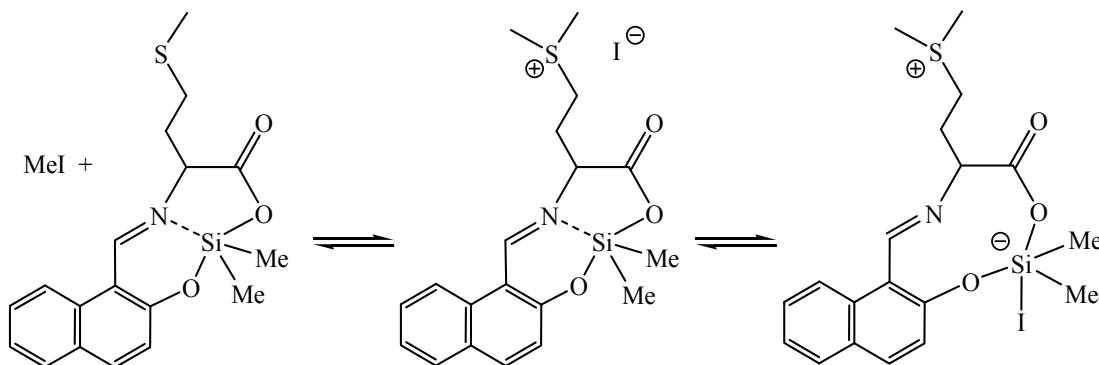


Abbildung 22: Molekülstruktur von **K49_MeI** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ aus. In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben einem Molekül des kationischen methylierten Siliciumkomplexes noch ein Iodidion und ein THF-Molekül. Die Si-O1-Bindungslänge ist mit 1,780(5) Å nur geringfügig kürzer als die Si-O2-Bindungslänge von 1,859(4) Å. Der Abstand des Silicium- zum Stickstoffatom beträgt 1,834(5) Å. In der ^{29}Si -NMR-Analyse (DMSO- d_6 -Lösung) treten zwei Werte von -68,3 und -68,8 ppm auf. Bei der Verbindung **K49** wurde nur ein Signal bei -65,3 ppm gemessen. Die Methylierung führte eventuell zur Bildung von Isomeren. Eine weitere Erklärung wäre die Dissoziation des methylierten Komplexes, wobei in Schema 26 zwei Möglichkeiten einer Dissoziationsreaktion aufgezeigt werden.



Schema 26

Beide Komplexe **K49** und **K49_MeI** weisen keine optische Aktivität auf. Da die Herstellung von **K49** mit dem optisch aktiven Liganden **L26** ($[\alpha]_D^{20} = -3,1^\circ$ (3 g/ 100 ml DMSO)) erfolgte, muss bei der Komplexbildung die Racemisierung stattgefunden haben. Der dabei ablaufende Mechanismus wurde bereits durch *G. Warncke et al.* näher untersucht und beschrieben ^[85].

3.2.5.1.2 Synthese der sechsfachkoordinierten Komplexe

Die Herstellung von sechsfachkoordinierten Komplexen sollte durch die Umsetzung von SiCl_4 mit **L19** (Synthese von **K58**) bzw. mit **L21** (Synthese von **K59**) im Verhältnis 1:2 untersucht werden. Die Synthesen erfolgten unter Einsatz der Hilfsbase Triethylamin.

Aus der Reaktionslösung **K58** konnte ein zähflüssiger gelb-brauner Rückstand gewonnen werden, welcher in CDCl_3 gelöst und ^{29}Si - bzw. ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind die Hauptsignale bei -82,1, -83,0 und -88,8 ppm zu finden. Die Verbindung konnte nicht isoliert und zudem nicht röntgenkristallographisch untersucht werden, jedoch deutet der ^{29}Si -NMR-Verschiebungsbereich auf eine fünffachkoordinierte Verbindung hin.

Hingegen konnte das gewünschte Zielprodukt bei **K59** synthetisiert werden. Mittels Filtration der Reaktionslösung **K59** konnte das Ammoniumsalz abfiltriert werden. Das rote Filtrat wurde im Vakuum auf 5 ml eingeeengt und anschließend bei ca. 2 °C gelagert. Dabei fiel ein nicht-kristallines Produkt aus. Dieser gelbe Feststoff wurde in deuteriertem Chloroform NMR-spektroskopisch untersucht. Das Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum liegt bei -177,7 ppm und somit im erwarteten Bereich für hexakoordinierte Siliciumkomplexe. Zudem konnten aus der CDCl_3 -Lösung Kristalle für eine röntgenkristallographische Untersuchung erhalten werden. Die Molekülstruktur wird in Abbildung 23 wiedergegeben.

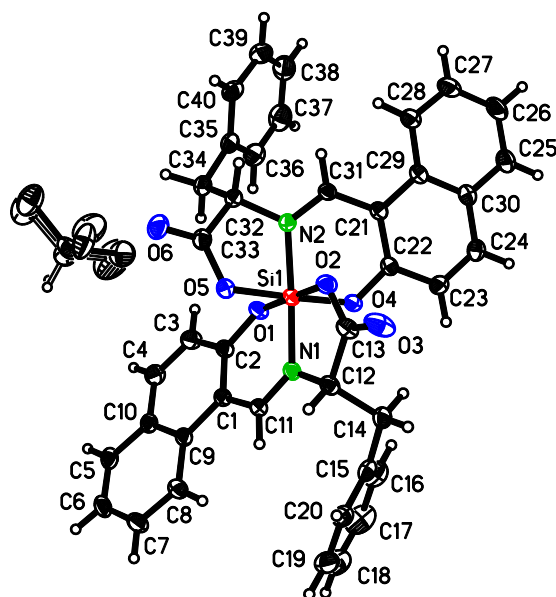


Abbildung 23: Molekülstruktur von **K59** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

K59 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und weist ein kristallographisch unabhängiges Komplexmolekül und ein fehlgeordnetes Molekül Chloroform in der asymmetrischen Einheit auf. In Tabelle 18 werden wichtige Bindungsabstände und -winkel im Molekül aufgelistet.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **K59**.

Si1-O1	1,741(1)	O1-Si1-O5	91,1(1)
Si1-O4	1,742(1)	O2-Si1-O5	88,5(1)
Si1-O2	1,791(1)	O1-Si1-N1	92,8(1)
Si1-O5	1,807(1)	O4-Si1-N1	92,0(1)
Si1-N1	1,856(1)	O2-Si1-N1	85,8(1)
Si1-N2	1,866(1)	O5-Si1-N1	89,4(1)
O1-Si1-O2	178,5(1)	O1-Si1-N2	91,5(1)
O4-Si1-O5	178,0(1)	O4-Si1-N2	93,0(1)
N1-Si1-N2	173,4(1)	O2-Si1-N2	89,9(1)
O1-Si1-O4	90,4(1)	O5-Si1-N2	85,5(1)
O4-Si1-O2	90,1(1)		

Durch die Koordination zweier tridentater O,N,O'-Liganden am Siliciumatom erhält dieses eine oktaedrische Koordinationssphäre. Die Si-O-Abstände von 1,741(1) bis 1,807(1) Å sind vergleichbar mit strukturähnlichen hexakoordinierten Siliciumkomplexen [28 a), 29 a), 85, 86]. Die längeren Si-N-Abstände kommen durch die koordinativen Bindungen zwischen den beiden Atomen zustande. Die oktaedrische Geometrie ist leicht verzerrt, was durch die Winkel zwischen jeweils zwei gegenüberliegenden Atomen im Koordinationspolyeder von 173,4° bis 178,5° zum

Ausdruck kommt. Zudem liegen die Winkel zwischen zwei benachbarten Atomen zwischen $85,5^\circ$ und $93,0^\circ$. Das Siliciumatom befindet sich innerhalb der Ebene O1-O2-O4-O5 (Abstand Ebene-Si $0,001 \text{ \AA}$). Hingegen liegen die Abstände des Si-Atoms zur Ebene O1-O2-N1-N2 bei $0,035 \text{ \AA}$ und zur Ebene O4-O5-N1-N2 bei $0,037 \text{ \AA}$. Diese Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre kann durch die unterschiedlichen Si-O-Abstände erklärt werden, da die phenolischen Sauerstoffatome geringere Abstände zum Siliciumatom aufweisen als die O-Atome der Carboxylgruppe. Die Ebenen der Ligandmoleküle (Ebene 1: C1 bis C13, N1, O1, O2; Ebene 2: C21 bis C33, N2, O4, O5) liegen in einem Winkel von $70,7^\circ$ zueinander.

3.2.5.2 Zinnkomplexe mit *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure-Liganden

Ein kristalliner Zinnkomplex konnte bei der Umsetzung von *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)glycin (**K60**) erhalten werden. Dieser Komplex kristallisiert als trimeres Molekül aus, wobei noch zwei Lösungsmittelmoleküle Chloroform in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind. Die Kristalle weisen ferner die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ auf. Die trimere Molekülstruktur kann in Abbildung 24 betrachtet werden.

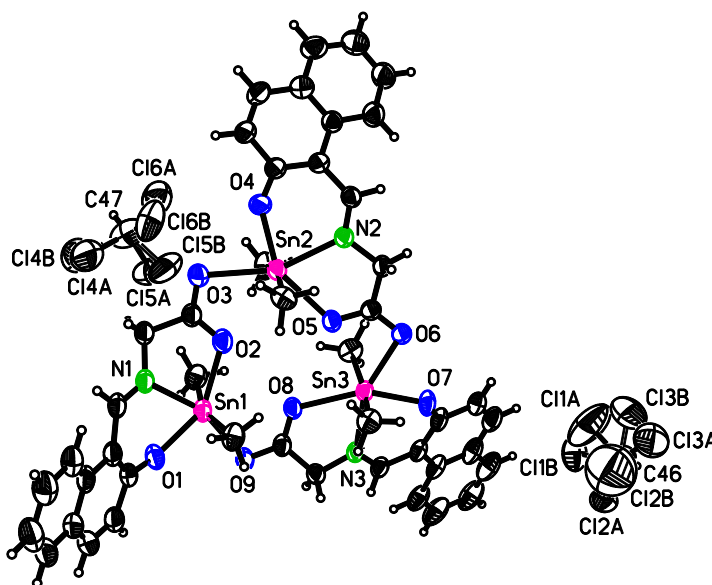


Abbildung 24: Molekülstruktur des Trimeren **K60** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Atombeschriftung wurde auf einige Heteroatome beschränkt.

Die Lage der Naphthylringe zueinander soll mit Abbildung 25 verdeutlicht werden. Während bei **K25** die Phenylringe in eine Richtung zeigen (siehe Abschnitt 3.2.2.2), sind bei **K60** einer der Naphthylringe oberhalb und die anderen beiden unterhalb der Ebene der Zinnatome.

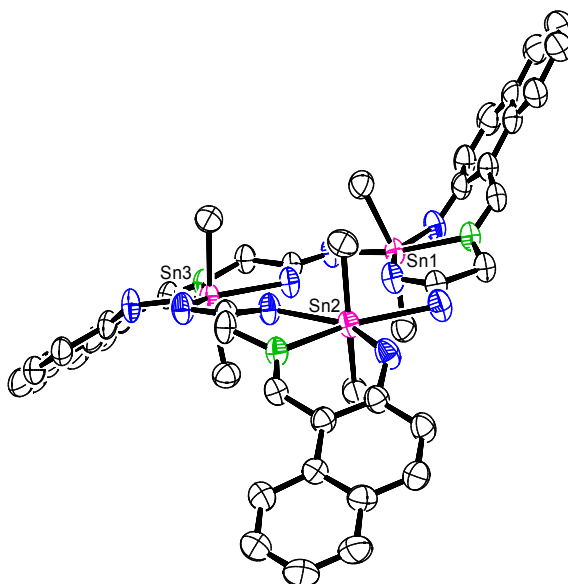


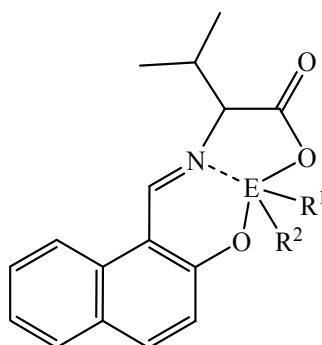
Abbildung 25: Veranschaulichung der Orientierung der Naphthylringe in **K60** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Ein Vergleich der Bindungslängen im Koordinationspolyeder von **K60** mit dem trimeren Komplex **K25** lässt die Silicium-Stickstoff-Bindungslängen hervortreten. Diese sind in **K60** mit 2,251(3) Å (Sn1-N1), 2,276(3) Å (Sn2-N2) und 2,261(3) Å (Sn3-N3) kürzer als in **K25** mit 2,294(3) Å (Sn1-N1), 2,278(3) Å (Sn2-N2) und 2,289(3) Å (Sn3-N3). Durch die Naphthylgruppe besitzt das Molekül bevorzugt die Keto-Amin-Struktur, wodurch die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Siliciumatom begünstigt wird. Hingegen wird in **K25** durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff die koordinative Bindung zum Zentralatom erreicht, womit die längeren Si-N-Abstände gegenüber **K60** erklärt werden können.

3.2.6 Komplexe mit *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)valin

3.2.6.1 Überblick zu den durchgeführten Komplexsynthesen

Der Ligand **L22** wurde mit verschiedenen Silicium-, Zinn- und Germaniumverbindungen umgesetzt. Eine schematische Darstellung der Komplexe ist in Schema 27 zu sehen und in Tabelle 19 werden alle durchgeführten Reaktionen mit einer kurzen Darstellung wichtiger Ergebnisse aufgelistet.



Schema 27

Die NMR-spektroskopischen Daten deuten bei allen Versuchen auf die Bildung höherkoordinierter Komplexe hin. Der chemische Verschiebungswert im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei **K69** ist vergleichbar mit einer strukturähnlichen fünffachkoordinierten Siliciumverbindung^[60 d)]. **K71** besitzt am Siliciumatom noch ein Wasserstoffatom, wodurch die elektronische Abschirmung des Siliciumkerns im Vergleich zu den Komplexen mit Organylgruppen am Si-Atom geringer wird. Diese Entschirmung führt zu einer Tieffeldverschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals und die Werte bei -30 und -49 ppm können somit ebenfalls durch pentakoordinierte Komplexe hervorgerufen werden. Zudem konnten die Kristallstrukturen von acht Verbindungen gewonnen werden. Die Auswertung der erhaltenen Strukturdaten soll zunächst getrennt nach dem jeweiligen Zentralatom erfolgen. Die Diskussion zum Vergleich der Komplexe mit verschiedenen Zentralatomen wird abschließend in Kapitel 3.2.6.5 geführt.

Tabelle 19: Übersicht zu den Reaktionen von **L22** mit verschiedenen Si-, Ge- und Sn-Verbindungen. Die Einheit ER^1R^2 stellt das Zentralatom mit den organischen Resten dar. Weiterhin werden die NMR-Verschiebungen des Zentralatoms in ppm angegeben. Falls eine Röntgenkristallstrukturanalyse (RKSA) vorliegt, beinhaltet die letzte Spalte ein Kreuz.

Verbindung	ER^1R^2	$\delta (^{29}\text{Si}/^{119}\text{Sn})$	RKSA
K61	SiMe ₂	-65,7	
K62	SiEt ₂	-67,3	+
K63	SiPh ₂	-99,1	+
K64	SiMePh	-81,4; -82,8	
K65	SiVin ₂	-101,1	
K66	SiMeVin	-82,9; -84,4	
K67	SiPhVin	-100,0; -100,2	
K68	Si(CH ₂) ₃	-80,3	+
K69	Si(CH ₂) ₄	-53,3	
K70	Si(CH ₂) ₅	-71,3	+
K71	SiHPh	-29,9; -49,2	
K72	GeMe ₂	-	+
K73	GePh ₂	-	
K74	GeMeCl	-	+
K75	GePhCl	-	+ ^{a)}
K76	SnMe ₂	-158,3	+
K77	SnBu ₂	-199,8	+
K78	SnVin ₂	-579,5	+ ^{b)}
K79	SnPh ₂	-335,7	

a) Das isolierte Produkt Ge₂C₄₅H₄₁Cl₃N₂O₇ besitzt eine Ge-O-Ge-Struktureinheit. Die Ge-Atome sind jeweils pentakoordiniert.

b) Das isolierte Produkt besteht aus der hexakoordinierten Verbindung Sn(C₃₂H₃₀N₂O₆)₂.

3.2.6.2 Siliciumkomplexe

Bei den Verbindungen **K63** und **K62** sind am Siliciumatom zusätzlich zur O,N,O'-Ligandeneinheit jeweils zwei Phenyl- bzw. Ethylgruppen gebunden. Beide Komplexe besitzen nur eine Konfiguration (*S*-Enantiomere), was durch die chiralen Raumgruppen belegt wird. **K63** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ und **K62** in der trigonalen Raumgruppe *P*3₂ aus. In den asymmetrischen

Einheiten der beiden Kristallstrukturen befinden sich neben einem Molekül des Siliciumkomplexes bei **K63** und zwei siliciumhaltigen Molekülen bei **K62** noch jeweils ein Molekül Chloroform. Die Molekülstrukturen beider Verbindungen werden in Abbildung 26 dargestellt.

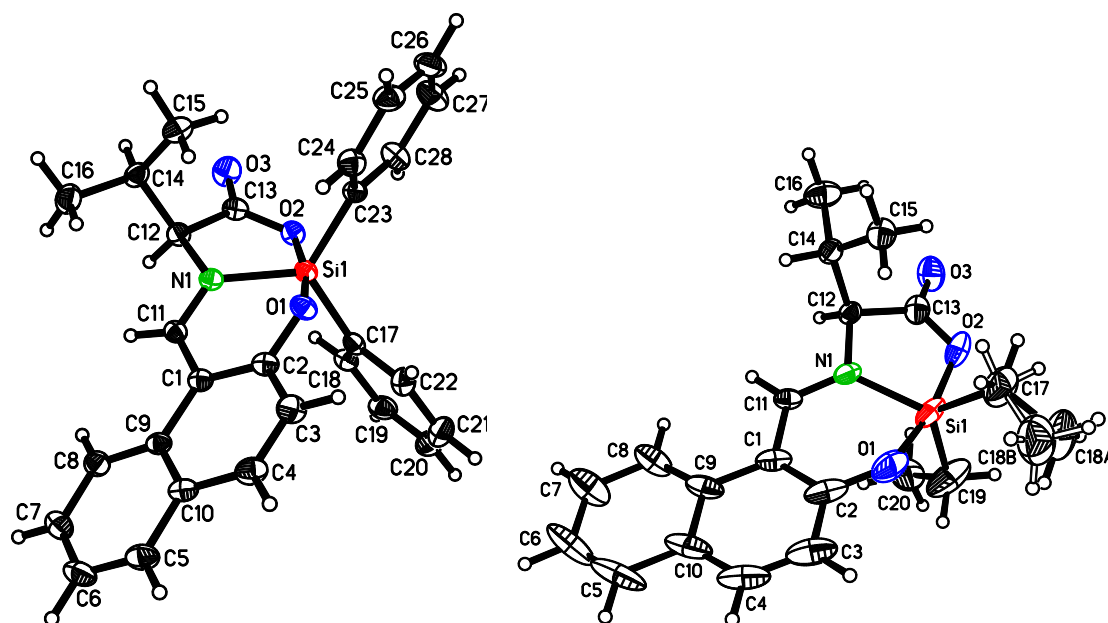


Abbildung 26: Molekülstrukturen von **K63** (links) und **K62** (rechts) (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Für **K62** wird nur ein kristallographisch unabhängiges Molekül dargestellt. Die CHCl_3 -Moleküle werden für beide Verbindungen nicht mit abgebildet.

Trotz der verschiedenen Organylgruppen am Siliciumatom ergibt ein Vergleich der Strukturparameter nur geringfügige Unterschiede für die Koordinationsgeometrie am Siliciumatom. Die Gegenüberstellung der Bindungswinkel im Koordinationspolyeder von Silicium zeigt Abweichungen von maximal 4° zueinander. Dies wird durch die ähnlichen Geometrieparameter τ ^[79] von 0,75 (**K63**) und 0,67 (**K62**) untermauert. Die Koordinationsgeometrie kann somit als verzerrte trigonale Bipyramide bezeichnet werden, wobei die Hauptachse durch O1-Si-O2 beschrieben wird.

Die Molekülstrukturen von **K68** und **K70** beinhalten jeweils eine Silacycloalkan-Struktureinheit (Abbildung 27). Verbindung **K70** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_2$ aus und beinhaltet nur das *S*-Enantiomer in der Elementarzelle. Demgegenüber steht nun **K68**, welches aufgrund der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ nicht chiral ist. Dies ist recht überraschend, da alle anderen Umsetzungen des Liganden **L22**, bei denen Kristalle für die Strukturanalyse gewonnen wurden, zu chiralen Verbindungen führten.

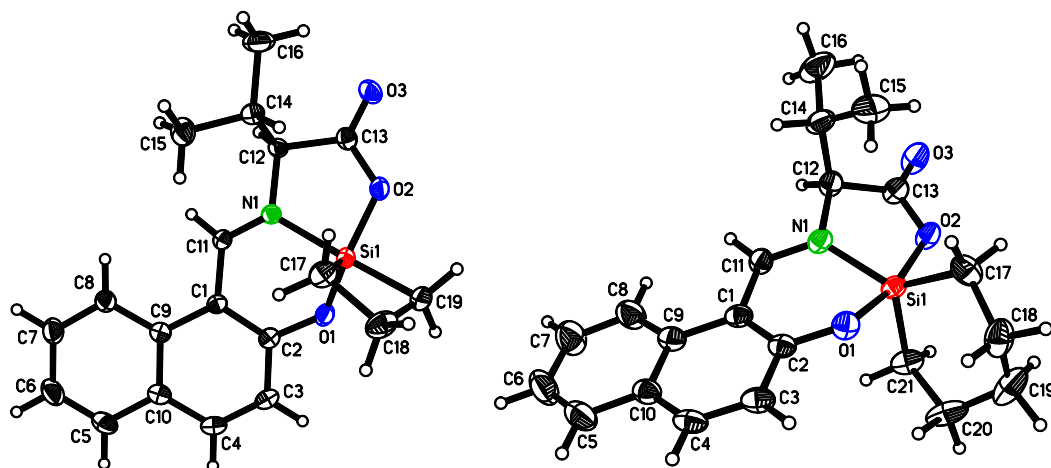


Abbildung 27: Molekülstrukturen von **K68** (links) und **K70** (rechts) (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

K68 und **K70** enthalten beide Silacycloalkaneinheiten. Daher bietet sich hier ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel im Koordinationspolyeder an. In Tabelle 20 werden die wichtigsten Strukturparameter aufgelistet. Die Recherche nach strukturähnlichen Siliciumkomplexen* erbrachte einzig die Verbindung **7** ^[60 d], deren Molekülstruktur in Abbildung 28 wiedergegeben wird. Diese Verbindung besitzt zwei Modifikationen (monokline (**7-m**) und orthorhombische (**7-o**) Form), wobei aber nur **7-m** zum Vergleich herangezogen wird.

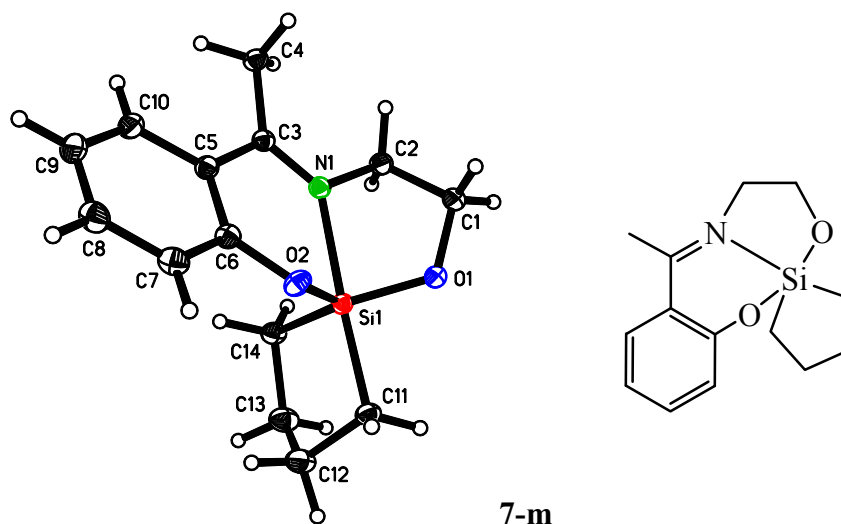
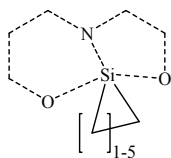


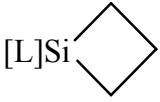
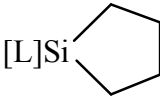
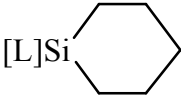
Abbildung 28: Molekülstruktur (links, ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) und Strukturformel (rechts) von **7-m** ^[60 d].

* Recherche SciFinder Web Version, Stand vom 18.04.2013 (Explore substances by structure, Substructure):



Verbindung **7-m** ähnelt der Struktur von **K68** stärker als **K70**. Dies wird vorrangig durch den Vergleich der Bindungswinkel im Koordinationspolyeder aufgezeigt. Der größte Winkel ist in beiden Verbindungen N1-Si1-C19 mit $176,6(1)^\circ$ (**K68**) und $177,5(1)^\circ$ (**7-m**) bzw. der zweitgrößte Winkel O1-Si1-O2 mit $125,8(0)^\circ$ (**K68**) und $121,4(1)^\circ$ (**7-m**). Im Gegensatz dazu ist O1-Si1-O2 der größte Winkel bei **K70** mit $167,3(1)^\circ$.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **K68**, **7-m** ^[60 d)] und **K70**. Die Kennzeichnung der Atome erfolgt analog **K68** aus Abbildung 27.

	K68	7-m ^{a)}	K70 ^{b)}
			
Si1-N1	1,974(1)	2,067(1)	1,869(2)
Si1-O1	1,702(1)	1,706(1)	1,804(2)
Si1-O2	1,751(1)	1,687(1)	1,867(2)
Si1-C17	1,881(1)	1,907(1)	1,885(3)
Si1-C19	1,899(1)	1,929(1)	1,866(3)
O1-C2	1,349(1)	1,358(1)	1,319(3)
O2-C13	1,338(1)	1,431(2)	1,304(3)
O3-C13	1,212(2)	-	1,219(3)
N1-C11	1,293(1)	1,293(2)	1,311(3)
N1-C12	1,468(1)	1,466(2)	1,490(3)
N1-Si1-O1	87,6(0)	85,4(1)	87,4(1)
N1-Si1-O2	81,2(0)	82,6(0)	81,6(1)
N1-Si1-C17	99,1(1)	90,0(1)	132,5(1)
N1-Si1-C19	176,6(1)	177,5(1)	116,6(1)
O1-Si1-O2	125,8(0)	121,4(1)	167,3(1)
O1-Si1-C17	112,6(1)	115,7(1)	90,6(1)
O1-Si1-C19	95,6(1)	94,7(1)	95,5(1)
O2-Si1-C17	121,5(1)	121,4(1)	92,2(1)
O2-Si1-C19	97,8(1)	95,3(1)	95,1(1)
C17-Si1-C19	78,6(1)	92,2(1)	110,8(1)

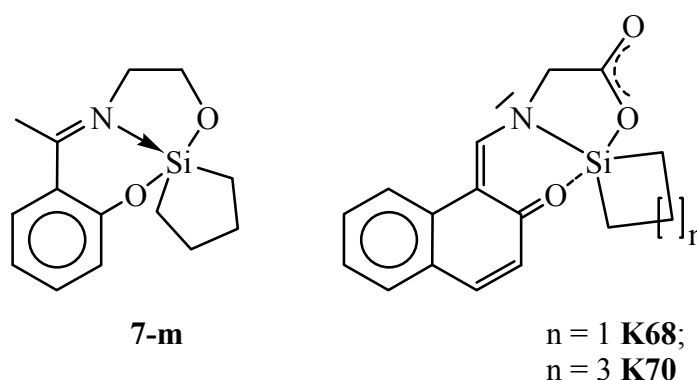
a) Die Bezeichnung der Atome in Abbildung 28 ist aus [60 d)] übernommen.

Der Vergleich in dieser Tabelle erfolgt jedoch auf Grundlage analoger Bindungslängen und -winkel zu **K68** bzw. **K70**.

b) Aufgrund der unterschiedlichen Reste am Si-Atom ist die Bezeichnung des zweiten gebundenen C-Atoms (C19 bei **K68**) abweichend.

Der deutlichste Unterschied in den Bindungslängen ist bei der Si-N-Bindung zu finden. Diese ist bei Verbindung **7-m** $2,067(1)$ Å lang und somit $0,093$ Å länger als in **K68** bzw. $0,198$ Å länger als in **K70**. Ein Erklärungsversuch kann über die in

Schema 28 dargestellten Strukturformeln der Verbindungen durchgeführt werden. Dabei besitzt der Naphthyl-Komplex bevorzugt die Keto-Amin-Form, wodurch es zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Siliciumatom kommt. Hingegen wird in **7-m** eine koordinative Bindung durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom zum Siliciumatom aufgebaut. Eine Verringerung der N→Si-Koordination mit zunehmender Größe des Silacycloalkanringes, wie sie von *E. Wächtler et al.* beschrieben wurde^[87], konnte hier nicht beobachtet werden.



Schema 28

Aus dem Vergleich von **K68** und **K70** ist klar erkennbar, dass die Vergrößerung des siliciumhaltigen Ringes einen starken Einfluss auf die Strukturparameter des Koordinationspolyeders besitzt. Die größte Abweichung bei den dargestellten Bindungslängen existiert bei den Si-N- bzw. Si-O-Bindungen. So ist die Si-N-Bindung bei **K70** im Vergleich zu **K68** um ca. 0,1 Å verkürzt, währenddessen beide Si-O-Bindungen um ca. 0,1 Å länger sind. Die Si-O-Bindung des phenolischen O-Atoms ist kürzer als die Bindung zum O-Atom der Carboxylgruppe. Die stärkere Wechselwirkung zwischen O2 und C13, welches durch die zwei gebundenen O-Atome stark positiviert ist, führt zur Verlängerung der Si-O2-Bindung. Die Si-C-Bindungen unterscheiden sich aufgrund der Tatsache, dass die C-Atome verschiedene Positionen im Koordinationspolyeder einnehmen, was im folgenden Abschnitt näher erklärt wird.

Die Geometrieparameter τ ^[79] betragen 0,85 (**K68**) und 0,58 (**K70**). Dieser große Unterschied ist mit dem Vergleich der Bindungswinkel beider Komplexe leicht nachvollziehbar. Somit kann die Geometrie bei **K68** als leicht verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, wobei die Atome N1 und C19 die apikalen Positionen besetzen und die Atome O1, O2 und C17 in der äquatorialen Ebene liegen. Hingegen muss für **K70** von einer Übergangsform zwischen der quadratisch

pyramidalen und der trigonal bipyramidalen Anordnung ausgegangen werden. Für die Moleküle wurden die Ebene 1 (C1 bis C10) und Ebene 2 (O1, N1, O2) definiert und es ergeben sich Winkel von $3,2^\circ$ (**K68**) und $25,9^\circ$ (**K70**) zwischen den Ebenen 1 und 2. Dies spiegeln ebenfalls die durch die unterschiedlichen Silacycloalkanringe drastisch veränderten Koordinationsgeometrien wider. Während der dreizählige O,N,O'-Ligand bei **K68** weitgehend planar ist, ist dieser bei **K70** deutlich abgeknickt, um sich an die räumlichen Anforderungen des Silacyclohexanringes anzupassen.

3.2.6.3 Germaniumkomplexe

Bei den Umsetzungen des Liganden **L22** mit GeCl_2Me_2 bzw. GeCl_3Me konnten die Zielverbindungen **K72** und **K74** kristallin erhalten und durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert werden. Beide Molekülstrukturen sind in Abbildung 29 dargestellt.

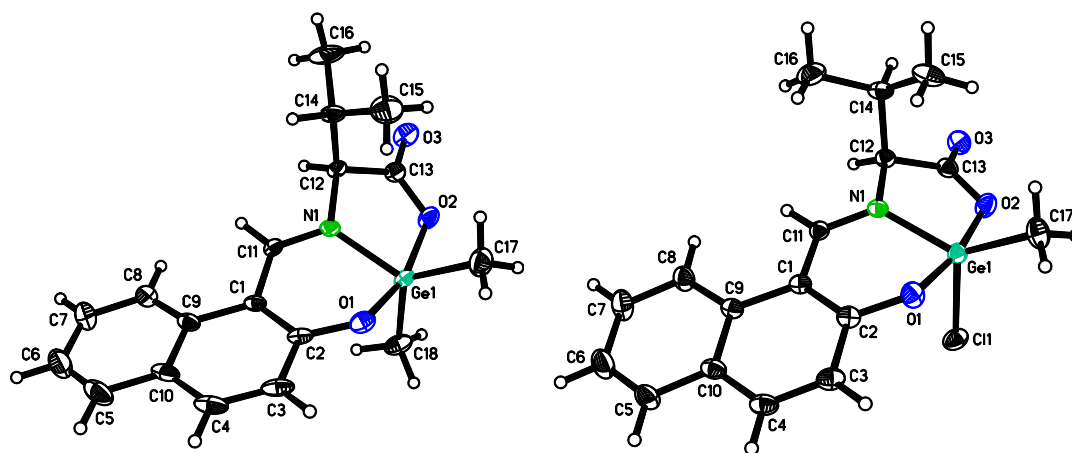


Abbildung 29: Molekülstruktur von **K72** (links) und **K74** (rechts) (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Beide Verbindungen kristallisieren in chiralen Raumgruppen. **K72** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_2$ und **K74** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die beiden Strukturen unterscheiden sich nur um einen an das Germaniumatom gebundenen Rest (CH_3 bzw. Cl). Der auffälligste Unterschied beim Betrachten dieser Strukturen ist die Anordnung der Isopropylgruppen. In Tabelle 21 werden die betreffenden Torsionswinkel aufgelistet, um die Verdrehung des Aminosäurerestes zu veranschaulichen.

Tabelle 21: Ausgewählte Torsionswinkel [°] der Verbindungen **K72** und **K74**.

	K72	K74
N1-C12-C14-C15	64,5(3)	54,7(2)
N1-C12-C14-C16	-168,1(3)	-71,1(2)
C13-C12-C14-C15	-56,4(3)	-65,3(2)
C13-C12-C14-C16	71,0(3)	169,0(2)

Die Bindungen Ge-O sind in **K74** mit 1,893(2) Å (Ge-O1) und 1,938(1) Å (Ge-O2) deutlich kürzer als bei **K72**, welches Bindungslängen von 1,958(2) Å (Ge-O1) und 2,017(2) Å (Ge-O2) aufweist. Durch die Bindung des elektronegativen Chloratoms erhält das Germaniumatom eine stärker positive Partialladung. Das führt wiederum zu stärkeren Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen und infolgedessen zu verkürzten Ge-O-Bindungslängen. Die Ge-C17- und die Ge-N1-Bindungen unterscheiden sich nur geringfügig und alle weiteren vergleichbaren Bindungen besitzen keine signifikanten Unterschiede. Die Geometrieparameter τ ^[79] betragen 0,61 (**K72**) und 0,59 (**K74**) und liegen somit im Bereich der Übergangsform zwischen der quadratisch pyramidalen und der trigonal bipyramidalen Anordnung. Bei der Umsetzung von **K75** konnte ein kristalliner Feststoff erhalten werden. Jedoch ist bei dieser Reaktion eine Verbindung mit einer Ge-O-Ge-Struktureinheit auskristallisiert, dessen Molekülstruktur in Abbildung 30 dargestellt wird. Vermutlich reichten geringe Spuren von Wasser aus, um die Hydrolyse des mononuklearen pentakoordinierten Germaniumkomplexes herbeizuführen. Die dadurch gewonnene Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 und besitzt neben einem zweikernigen Komplexmolekül ein Lösungsmittelmolekül CHCl₃ in der asymmetrischen Einheit. Im Molekül weisen jeweils die Isopropylgruppen eine Fehlordnung auf. Zudem konnte im CHCl₃-Molekül eine Fehlordnung um ein Inversionszentrum nachgewiesen werden.

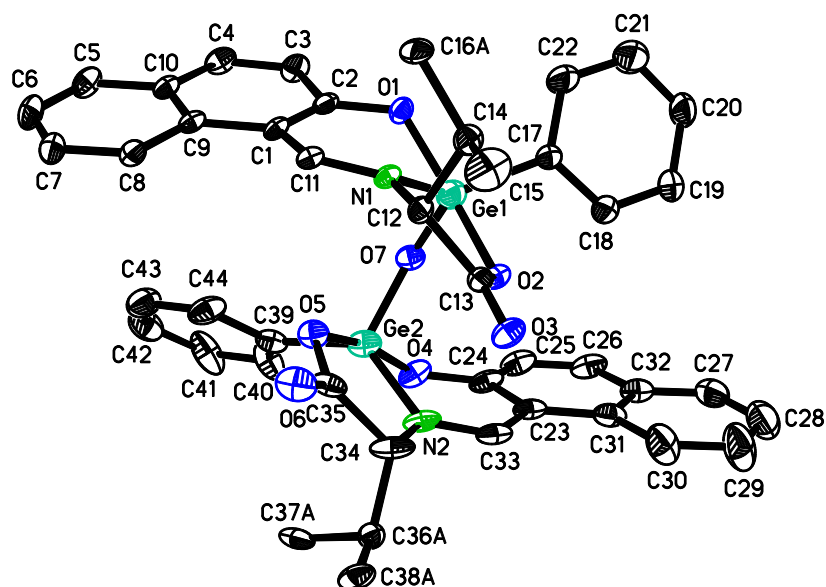
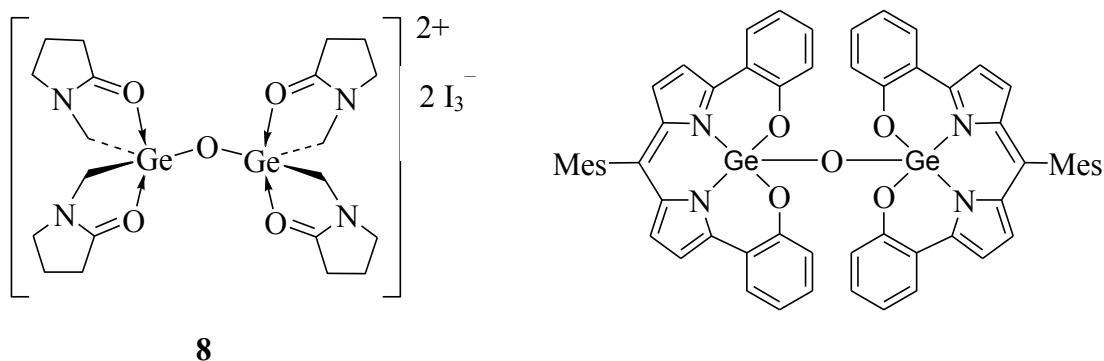


Abbildung 30: Molekülstruktur von **K75** in der Raumgruppe *P*-1 (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; CHCl_3 , H-Atome und Fehlorderungen der Isopropylgruppen nicht abgebildet).

Die beiden Koordinationspolyeder des Zentralatoms (Ge1 bzw. Ge2) zeigen signifikante Unterschiede bei den Ge-C- und Ge-N-Bindungslängen. Die miteinander vergleichbaren Ge-O-Bindungslängen (Ge1-O7 und Ge2-O7, Ge1-O1 und Ge2-O4 bzw. Ge1-O2 und Ge2-O5) können als identisch betrachtet werden. Durch das verbrückte Sauerstoffatom sind die Ge-O(1, 2, 4 bzw. 5)-Bindungslängen mit **K74** vergleichbar, da bei beiden Komplexen elektroneigere Liganden auftreten (Cl bzw. O) als bei **K72** (CH_3). Geringfügige Unterschiede treten zwischen den analogen Bindungswinkeln im Koordinationspolyeder auf, wodurch der Geometrieparameter τ ^[79] 0,58 (Ge1) bzw. 0,52 (Ge2) beträgt. Strukturähnliche Verbindungen werden in Schema 29 dargestellt ^[88], wobei *S. Yu. Bylikin et al.* gezielt **8** herstellten.



8

Schema 29

Ein Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel für **K75** und Verbindung **8** wird in Tabelle 22 wiedergegeben. Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Strukturparametern der beiden Germaniumatome eines Komplexes, wird vorrangig nur ein Zentralatom je Verbindung aufgeführt.

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **K75** und **8** ^[88]. Die Bezeichnung erfolgt analog zu **K75**.

	K75	8
Ge1-O7	1,730(3)	1,75(2)
Ge1-O1	1,866(3)	2,05(2)
Ge1-O2	1,924(3)	2,02(2)
Ge1-C17	1,902(4)	1,95(2)
Ge1-O7-Ge2	138,8(2)	130(1)
O1-Ge1-O2	167,6(1)	170,9(6)
O7-Ge1-O1	93,4(1)	95,8(7)
O7-Ge1-C17	114,2(2)	116,6(8)

Die strukturellen Ähnlichkeiten werden aus Tabelle 22 klar ersichtlich. Zudem erkennt man die deutlich geringeren Ge-O(verbrückend)-Bindungslängen gegenüber der Ge-O(Ligand)-Bindungen.

3.2.6.4 Zinnkomplexe

Die Umsetzung des Liganden **L22** mit Dichlordimethylzinn erfolgte in Anwesenheit von Triethylamin. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Umkristallisieren aus Methanol wurden unter dem Mikroskop zwei verschiedene Kristallarten identifiziert. Dies war nicht zu erwarten, da bei dieser Reaktion der enantiomerenreine Ligand eingesetzt wurde. Die hellgelben Nadeln der Verbindung **K76** kristallisierten als reines *S*-Enantiomer in der chiralen Raumgruppe $P3_2$ (**K76_P3₂**) aus. Daneben konnten noch gelbe Kristallprismen an der Oberfläche des Lösungsmittels und an der Glaswand des Schlenkgefäßes gefunden werden. Diese Kristalle enthalten sowohl *R*- als auch *S*-Enantiomere. Das Racemat besitzt die Raumgruppe *P*-1 (**K76_P-1**), wobei es im Kristallgitter zur Bildung von Dimeren über ein kristallographisches Inversionszentrum kommt. Der relativ große Drehwert deutete zunächst auch nur auf die Bildung des enantiomerenreinen Produktes hin. Der röntgenkristallographische Nachweis des Racemates war somit sehr überraschend. Nachdem die Kristalle aus der Lösung abfiltriert wurden, konnte das

Produkt unter dem Mikroskop untersucht werden. Demnach kann man davon ausgehen, dass ungefähr 5 % der Kristalle als Racemat auskristallisierten. Vermutlich unterlag ein geringer Anteil des Liganden bei der Umsetzung einer Racemisierung. Der dabei stattfindende Mechanismus wurde bereits durch *G. Warncke et al.* beschrieben^[85]. In Abbildung 31 wird die Molekülstruktur der enantiomerenreinen Verbindung dargestellt. Der Nachweis für das Vorliegen der *S*-Form gelang durch anomale Dispersion^[89] während der röntgenkristallographischen Analyse. Der *Flack*-Parameter^[90] beträgt nach der letzten Verfeinerung -0,02 (1). Die Bindungslängen sind mit denen des bisher einzig bekannten fünffachkoordinierten Zinnkomplexes eines *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)-aminosäure-Liganden^[91] vergleichbar.

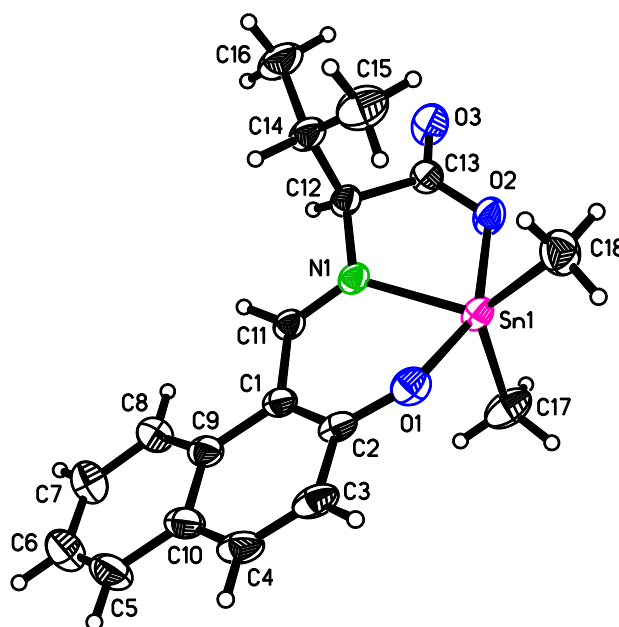
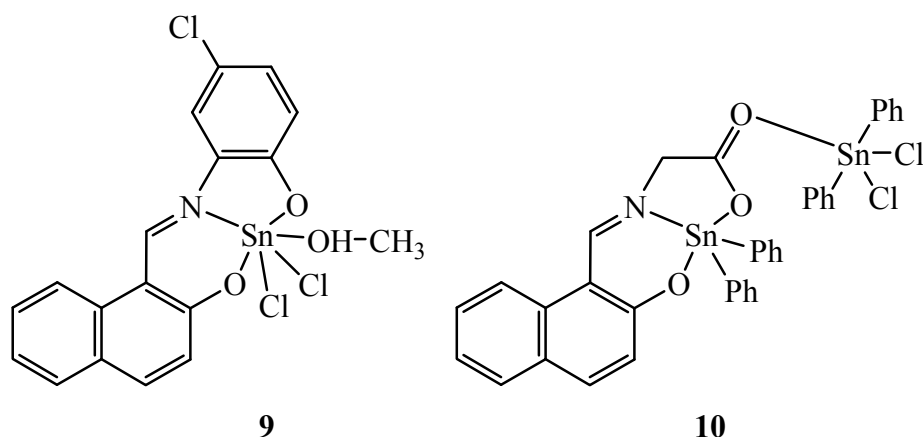


Abbildung 31: Molekülstruktur von **K76** in der Raumgruppe $P3_2$ (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Weitere Strukturen von Zinnkomplexen, die *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)glycin als Ligand besitzen, werden in Schema 30 dargestellt. Dabei wird die Koordinationssphäre des Zinns durch die zusätzliche Koordination eines Lösungsmittelmoleküls an das Zentralatom erweitert (**9**)^[92] bzw. die Bildung eines Adduktes mit SnCl_2Ph_2 (**10**)^[93] beschrieben.



Schema 30

Das pentakoordinierte Zinnatom von **K76_P3₂** besitzt drei Bindungen zum tridentaten Liganden und zwei weitere Bindungen zu den Methylgruppen. Die Koordinationsgeometrie kann über den Addison-Parameter τ ^[79] bestimmt werden. Dieser Wert beträgt 0,44, daher liegt hier eine Übergangsform zwischen der quadratischen Pyramide und der trigonalen Bipyramide vor.

Die dimere Molekülstruktur der racemischen Verbindung wird in Abbildung 32 dargestellt. In Tabelle 23 werden Bindungslängen bzw. -winkel des Koordinationspolyeders im Molekül für beide Komplexe gegenübergestellt. Die Atomnummerierung erfolgt analog der chiralen Verbindung.

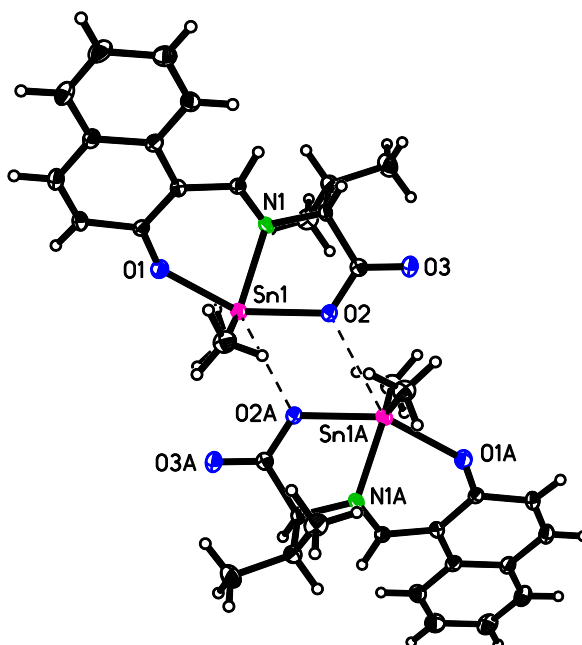


Abbildung 32: Dimere Molekülstruktur von **K76** in der Raumgruppe *P*-1 (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Die Bildung von Dimeren erfolgt durch Wechselwirkungen zwischen den Zinnatomen Sn1 und den Sauerstoffatomen O2. Das kristallographische

Inversionszentrum befindet sich dabei in der Mitte der dimeren Einheit. Aufgrund der Dimerenbildung erfolgt eine Aufweitung der Bindungslängen zum Zinnatom gegenüber der enantiomerenreinen Verbindung (siehe Tabelle 23).

Tabelle 23: Gegenüberstellung der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Koordinationspolyeder der Verbindungen **K76_P3₂** und **K76_P-1**.

	K76_P3₂	K76_P-1 ^{a)}
Sn1-N1	2,143(2)	2,165(2)
Sn1-O1	2,107(2)	2,142(2)
Sn1-O2	2,150(2)	2,159(2)
Sn1-C17	2,107(3)	2,111(3)
Sn1-C18	2,106(3)	2,110(3)
N1-Sn1-O1	80,8(1)	79,9(1)
N1-Sn1-O2	75,1(1)	73,7(1)
N1-Sn1-C17	107,2(1)	104,4(1)
N1-Sn1-C18	125,7(1)	117,8(1)
O1-Sn1-O2	153,6(1)	152,5(1)
O1-Sn1-C17	98,7(1)	94,6(1)
O1-Sn1-C18	93,1(1)	88,1(1)
O2-Sn1-C17	98,5(1)	99,5(1)
O2-Sn1-C18	92,4(1)	97,0(1)
C17-Sn1-C18	127,0(1)	137,4(1)

a) Die Nummerierungen der Kohlenstoffatome C17 und C18 sind für Verbindung **K76_P-1** gegenüber der Auflistung der Geometrieparameter im Anhang (DVD) vertauscht, damit die Auswertung der Bindungslängen und -winkel übersichtlicher erfolgen kann.

Ein Vergleich der Bindungswinkel im Koordinationspolyeder lässt den zweitgrößten Winkel C17-Sn1-C18 hervortreten. Dieser ist im racemischen Komplex mit 137,4° deutlich größer als in **K76_P3₂**. Dadurch wird ein Koordinationsparameter τ ^[79] von 0,25 erhalten. Somit kann bei **K76_P-1** von einer bevorzugt quadratisch pyramidalen Anordnung ausgegangen werden. Durch das Hinzufügen einer sechsten Koordinationsstelle am zentralen Zinnatom aufgrund der Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom des benachbarten Zinnkomplexes könnte man auch von einer Sechsfachkoordination sprechen. Der Abstand Sn1-O2' beträgt 2,808 Å und liegt somit innerhalb der Summe beider *van-der-Waals*-Radien ($r_{\text{Sn}} = 2,2$ Å; $r_{\text{O}} = 1,5$ Å^[52]). Die racemische Verbindung besitzt einen höheren Wert der kristallographischen Dichte ($\rho_{\text{K76_P3}_2} = 1,536$ mg/m³; $\rho_{\text{K76_P-1}} = 1,647$ mg/m³) und folgt damit *Wallachs* Regel^[94]. *Brock et. al* setzten sich mit *Wallachs* Regel auseinander und konnten bei ihren Untersuchungen diese bestätigen^[95]. Der höhere Wert der kristallographischen Dichte in **K76_P-1** kann über die Dimerenbildung

erklärt werden. Die dichtere Packung von **K76_P-1** wird zudem durch den größeren Packungskoeffizienten ^[96] (0,705 im Gegensatz zu 0,661 bei **K76_P3₂**) unterlegt. Der Vergleich der Dichten und die Tatsache, dass bei dem racemischen Produkt der Schmelzpunkt von 293 °C um 52 °C höher liegt als bei der enantiomerenreinen Verbindung, deuten auf eine größere Stabilität der Kristalle des Racemates hin.

Eine weitere kristalline Zinnverbindung konnte durch Umsetzung von **L22** mit Dibutyldichlorzinn gewonnen werden. **K77** kristallisiert in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ aus und besitzt ein Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur wird in Abbildung 33 dargestellt. Die Butylreste sind an den Atomen C17 bis C20 fehlgeordnet.

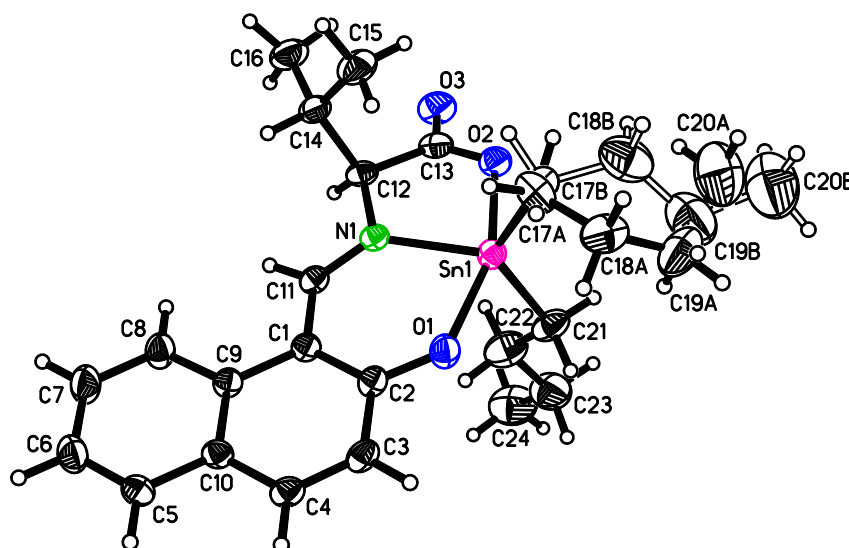


Abbildung 33: Molekülstruktur von **K77** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Die Bindungslängen sind vergleichbar mit denen in **K76_P3₂**. Hingegen lassen sich größere Unterschiede in den Bindungswinkeln finden, was sich auf den Geometrieparameter τ ^[79] auswirkt. Dieser besitzt aufgrund der Fehlordnung eines Butylrestes einen Mittelwert von 0,52, wodurch der Komplex als Übergangsform zwischen quadratischer Pyramide und trigonaler Bipyramide beschrieben werden kann.

Ein weiterer Zinnkomplex entstand bei der Umsetzung von **L22** zu **K78**. Die Umsetzung des Liganden erfolgte im Verhältnis zur Zinnverbindung 1:1. Somit sollte die Bildung eines pentakoordinierten Komplexes begünstigt werden. In der Reaktionslösung kristallisierte ein gelb-orangefarbener Feststoff aus. Die anschließende röntgenkristallographische Analyse zeigte jedoch die Bildung eines

hexakoordinierten Komplexes. Bei Zinnverbindungen sind Dismutationen von Substituenten sehr leicht möglich ^[97], z. B. hier:



Tetrachlorstannan wird vermutlich durch die Komplexbildung mit dem Liganden aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Molekülstruktur, die durch Koordination von zwei Ligandmolekülen an ein Zinnatom entsteht, kann in Abbildung 34 betrachtet werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Zinnkomplex und ein Lösungsmittelmolekül Methanol.

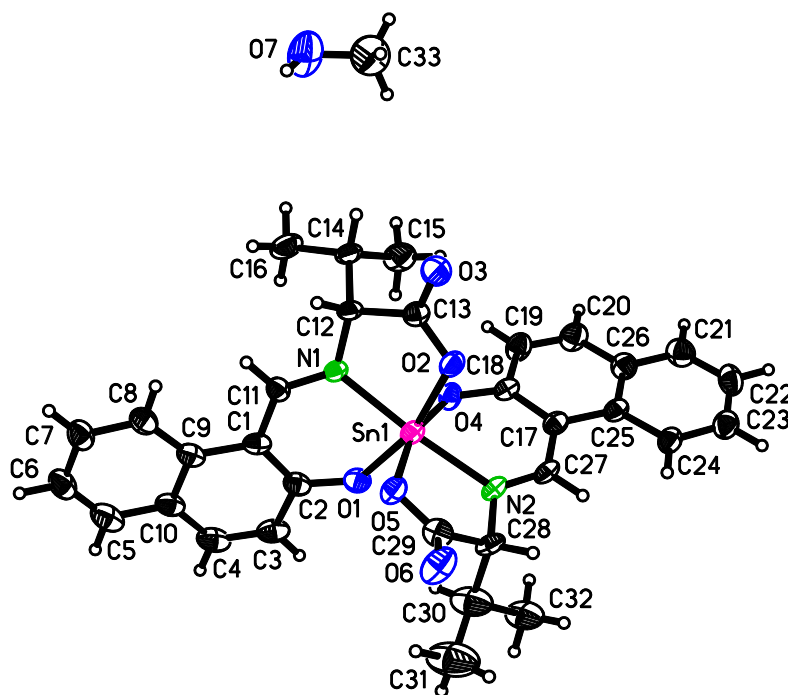


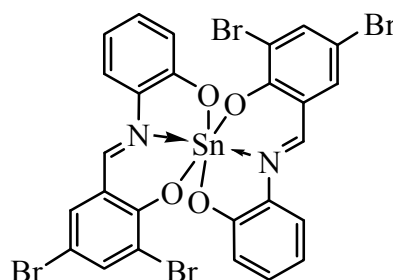
Abbildung 34: Molekülstruktur von **K78** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

In Tabelle 24 werden wichtige Strukturparameter im Koordinationspolyeder von **K78** aufgelistet. Die Si-O- und Si-N-Bindungslängen sind im Vergleich zu den pentakoordinierten Zinnkomplexen verkürzt. Diese Bindungslängen lassen sich dadurch erklären, dass sich in der Koordinationssphäre des Zinnatoms nur Heteroatome befinden, die im Vergleich zu den organischen Resten (Me- oder *n*-Bu-Gruppen) stärker elektronenziehend wirken. Durch das partial positiver geladene Zinnatom werden die Bindungspartner näher zum Zentralatom herangezogen.

Tabelle 24: Auflistung wichtiger Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Koordinationspolyeder der Verbindungen **K78**.

Sn1-O1	2,016(5)	O2-Sn1-O4	92,9(2)
Sn1-O4	2,018(5)	O2-Sn1-O5	89,5(2)
Sn1-O2	2,068(5)	O2-Sn1-N1	78,6(2)
Sn1-O5	2,078(5)	O2-Sn1-N2	91,8(2)
Sn1-N1	2,115(6)	O4-Sn1-O5	163,3(2)
Sn1-N2	2,126(6)	O4-Sn1-N1	100,6(2)
O1-Sn1-O2	164,9(2)	O4-Sn1-N2	85,2(2)
O1-Sn1-O4	88,1(2)	O5-Sn1-N1	96,1(2)
O1-Sn1-O5	93,7(2)	O5-Sn1-N2	78,2(2)
O1-Sn1-N1	86,4(2)	N1-Sn1-N2	169,0(2)
O1-Sn1-N2	103,2(2)		

Strukturähnliche hexakoordinierte Zinnkomplexe (**9** ^[92], Schema 31 ^[98]) weisen vergleichbare Bindungslängen im Koordinationspolyeder auf.



Schema 31

Die Geometrie der Molekülstruktur von **K78** weicht von der idealen oktaedrischen Anordnung leicht ab. Die *trans*-ständigen Atome schließen mit dem Zinnatom Winkel von 163,3(2)° bis 169,0(2)° ein. Die verschiedenen *cis*-ständigen Sauerstoffatome am Zentralatom weisen Bindungswinkel von 90±4° auf. Die Bindungswinkel, die durch die Stickstoffatome und die Sauerstoffatome in den fünfgliedrigen Ringen aufgespannt werden, betragen 76,6(2)° und 78,2(2)° und besitzen somit die größte Abweichung bezüglich der idealen oktaedrischen Anordnung. In der Kristallstruktur **K78** tritt zwischen dem Wasserstoffatom an O7 und dem Atom O6 des benachbarten Komplexmoleküls eine Wasserstoffbrückenbindung auf. Die betreffenden Atome besitzen einen Abstand von 1,96 Å, und befinden sich somit unterhalb der Summe der *van-der-Waals*-Radien (2,9 Å ^[52]) beider Atome.

3.2.6.5 Vergleich von Si-, Ge- und Sn-Komplexverbindungen

Der Einfluss des Zentralatoms auf die Molekülstruktur kann durch den Vergleich der Komplexe **K62**, **K72** und **K76_P3₂** diskutiert werden. Diese Verbindungen besitzen das gleiche Ligandensystem und die organischen Reste am Zentralatom sind Methylgruppen bei der Germanium- bzw. Zinnverbindung sowie Ethylgruppen beim Siliciumkomplex. Die Strukturen werden zur Übersicht in Abbildung 35 dargestellt.

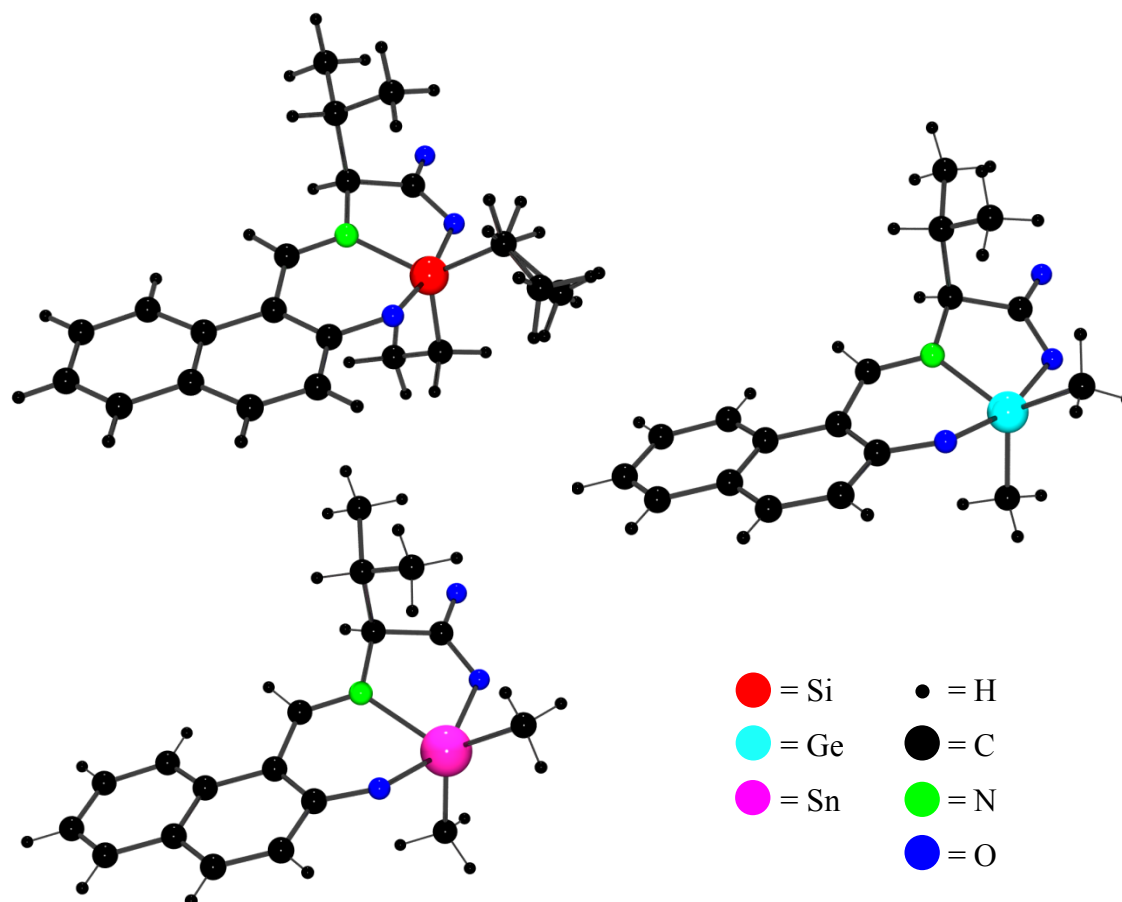
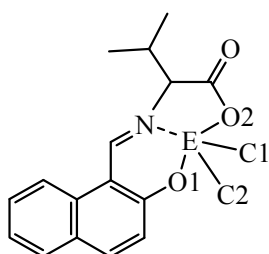


Abbildung 35: Kugel-Stab-Darstellungen der Molekülstrukturen von **K62** (oben links, nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit wird gezeigt), **K72** (rechts) und **K76_P3₂** (unten links).

In Tabelle 25 werden einige Bindungslängen und -winkel wiedergegeben, die das Zentralatom einschließen. Für **K62** wird nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit und für **K76** wird die Kristallstruktur mit der chiralen trigonalen Raumgruppe $P3_2$ zum Vergleich herangezogen.

Tabelle 25: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] sowie des Geometrieparameters τ [79] von den Verbindungen **K62**, **K72** und **K76_P3₂**.



	K62 Si	K72 Ge	K76_P3₂ Sn
E-O1	1,806(4)	1,958(2)	2,107(2)
E-O2	1,842(4)	2,017(2)	2,150(2)
E-N	1,860(3)	1,939(2)	2,143(2)
E-C1	1,870(6)	1,929(3)	2,107(3)
E-C2	1,859(6)	1,928(3)	2,106(3)
O1-E-O2	169,1(2)	163,4(1)	153,6(1)
N1-E-C1	128,7(2)	110,5(1)	107,2(1)
C1-E-C2	118,3(3)	122,7(2)	127,0(1)
C2-E-N1	112,8(2)	126,7(1)	125,7(1)
τ	0,67	0,61	0,44

Die Bindungslängen, die vom Zentralatom im Koordinationspolyeder ausgehen, werden mit zunehmender Größe des Zentralatoms länger. Die Koordinationsgeometrie kann bei der Siliciumverbindung noch als stark verzerrte trigonale Bipyramide angesehen werden. Hingegen tendieren der Germaniumkomplex nur leicht zur trigonal bipyramidalen und der Zinnkomplex zur quadratisch pyramidalen Anordnung, wobei die Bezeichnung als Übergangsform zwischen beiden Geometrien am sinnvollsten erscheint.

3.2.6.6 Weitere höherkoordinierte Siliciumkomplexe

Weitere Versuche, die mit **L22** zur Herstellung höherkoordinierter Verbindungen durchführt wurden, werden in der nachfolgenden Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Weitere Versuche zur Herstellung höherkoordinierter Siliciumkomplexe mit **L22**.

Verbindung	eingesetztes Silan	Umsetzung mit Ligand
K80	SiCl ₄	1:2
K81	SiCl ₂ (NEt ₂) ₂	1:1
K82	Si(NMe ₂) ₄	1:2
K83	Si(NMe ₂) ₄	1:1

Die Umsetzung zu **K81** erfolgte zunächst durch Vorlage des Liganden in THF und anschließendem Zutropfen des Silans (**K81_V1**). Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung sind im ²⁹Si-NMR-Spektrum (Abbildung 36) Hauptsignale bei

-31,2, -178,9 und -189,6 ppm zu finden. Ein relativ breites Signal bei -111 ppm lässt sich auf SiO_4 -Tetraeder im NMR-Glasröhrchen zurückführen („Glaspeak“). Das Signal bei -31,2 ppm kommt durch das Ausgangssilan zustande, da dieses eine chemische Verschiebung von -31,1 ppm* aufweist. Hingegen deuten die beiden weiteren Hauptsignale auf die Bildung eines hexakoordinierten Komplexes hin. Da bei dieser Reaktion der Ligand vorgelegt wurde, wird die vollständige Umsetzung des Silanes durch Koordination mit jeweils zwei Ligandmolekülen erfolgt sein, wodurch nicht nur die Chloridionen als Abgangsgruppe fungierten, sondern auch die Diethylaminogruppen.

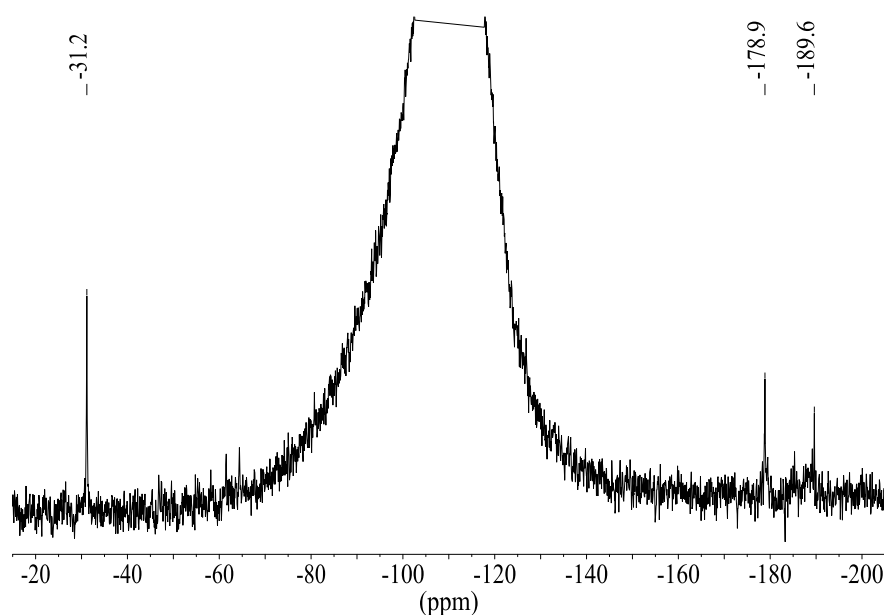


Abbildung 36: Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum von **K81_V1**.

Um die Bildung eines fünffachkoordinierten Komplexes zu fördern, wurde ein zweiter Versuch durchgeführt, bei dem das Silan in THF vorgelegt und dieser Lösung der Ligand langsam zugetropft wurde (**K81_V2**). Bei diesem Versuch konnten nach der Aufarbeitung im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 37) Signale bei -61,4 und -64,3 ppm gefunden werden, welche auf das gewünschte Zielprodukt hinweisen. Hingegen deuten die Signale im Bereich von 180 ppm auf die Bildung der hexakoordinierten Verbindung hin. Dies erklärt zudem das Signal des Ausgangssilans bei -31,2 ppm, da die Menge an Ligand nicht für eine vollständige Umsetzung ausreichte.

* Durch Aufnahme des ^{29}Si -NMR-Spektrums von $\text{SiCl}_2(\text{NEt}_2)_2$ in CDCl_3 (79,5 MHz) bestimmt.

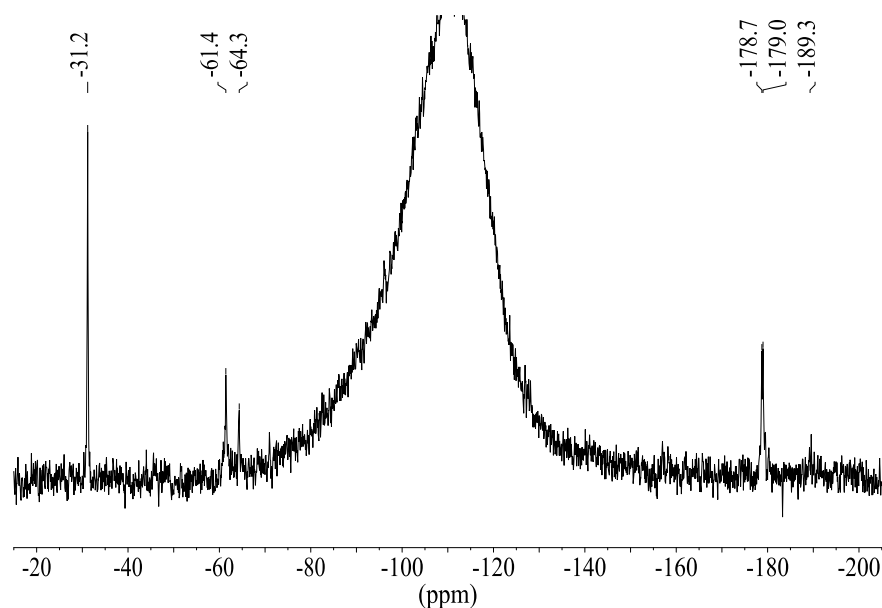


Abbildung 37: Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum von **K81_V2**.

Bei den Synthesen von **K80** und **K82** sollten sechsfachkoordinierte Komplexe gewonnen werden. Die Umsetzung von **K80** erfolgte unter Einsatz von Triethylamin als Hilfsbase. Nachdem das gebildete Triethylammoniumchlorid aus der Reaktionslösung abfiltriert wurde, konnte das Filtrat vollständig im Vakuum eingeeengt und getrocknet werden. Anschließend wurde der Rückstand mit deuteriertem Chloroform versetzt und NMR-spektroskopisch analysiert. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 38, Spektrum oben) deuten die Signale bei -178,3 und -178,8 ppm auf den gewünschten Siliciumkomplex hin. Der „Glaspeak“ erscheint bei -111 ppm und das Signal bei -183,3 ppm wurde durch das NMR-Gerät verursacht („Geisterpeak“). Nachdem die NMR-Lösung mit *n*-Hexan versetzt wurde, entstand ein gelber feinverteilter Feststoff. Dieser Feststoff wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Das dabei aufgenommene ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 38, Spektrum unten) weist nur noch ein relevantes Signal bei -178,5 ppm auf. Jedoch konnten bisher keine Einkristalle aus dieser Reaktionslösung zur Strukturaufklärung erhalten werden.

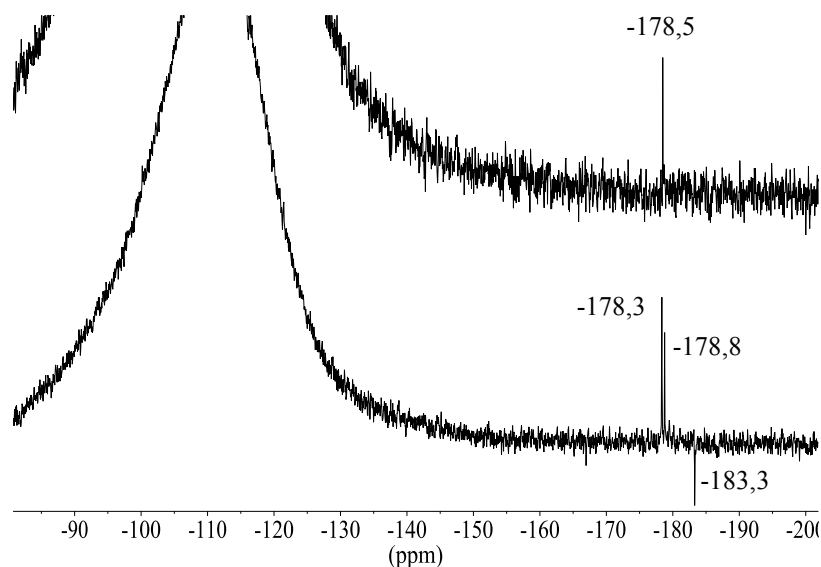


Abbildung 38: Ausschnitte aus den ^{29}Si -NMR-Spektren von **K80**, vor (unten) und nach (oben) der Aufarbeitung.

Für die Umsetzungen **K82** und **K83** wurde jeweils der Ligand in DME vorgelegt und anschließend mit dem Silan versetzt. Die Schlenkgefäße wurden bei Raumtemperatur gelagert. Nach wenigen Tagen konnte die Bildung von feinen nadelförmigen Kristallen beobachtet werden, die sich zu Kristallbüscheln zusammenlagerten. Die Kristalle (**K82**) wiesen jedoch ein schlechtes Streuvermögen auf und besaßen bei den Voruntersuchungen zur Einkristallstrukturanalyse eine zu große Zelle, was auf die Bildung von Viellingen hindeutete. Dadurch konnte zunächst keine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Diese Lösung wurde über mehrere Wochen bei ca. $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Ein erneuter Versuch der röntgenkristallographischen Analyse verlief teilweise erfolgreich und die Bildung eines sechsfachkoordinierten Siliciumkomplexes konnte bestätigt werden. Die Molekülstruktur des hexakoordinierten Komplexes **K82**, der in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ kristallisiert, wird in Abbildung 39 dargestellt.

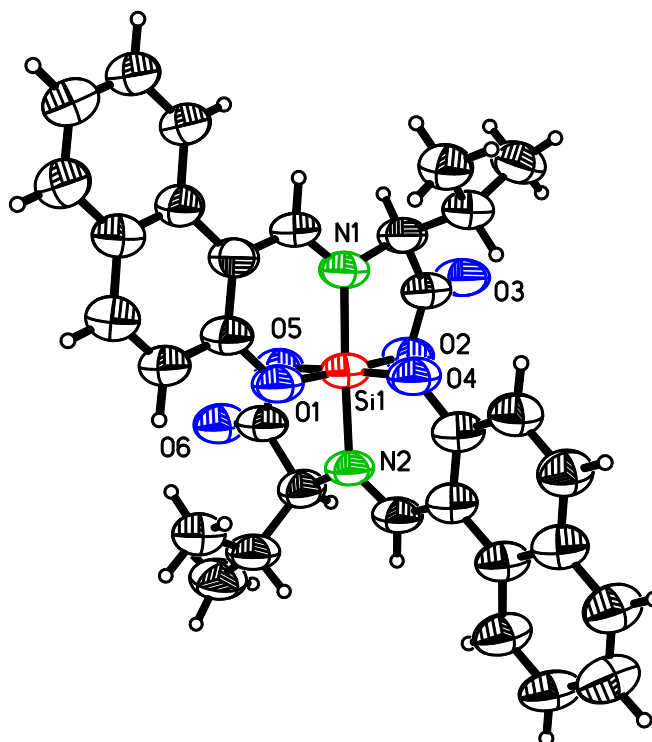


Abbildung 39: Molekülstruktur von **K82** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Beschriftung wurde auf die Heteroatome beschränkt und auf die Darstellung der Lösungsmittelmoleküle wurde verzichtet.

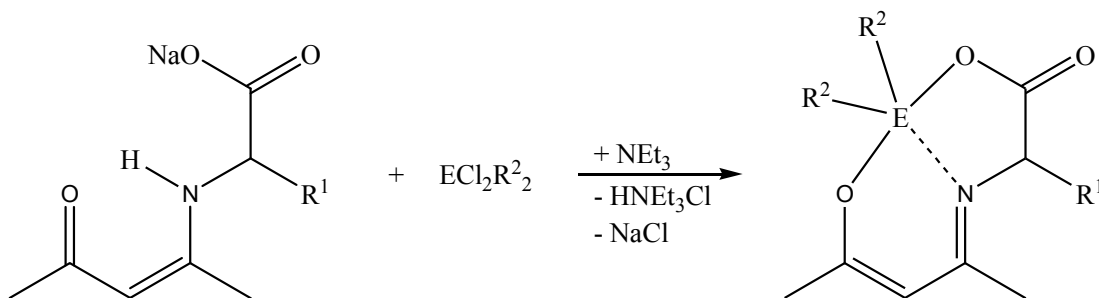
Jedoch hatten auch diese Kristalle eine schlechte Qualität ($R[I > 2\sigma(I)] = 16,9\%$) und die enthaltenen Lösungsmittelmoleküle konnten nicht vollständig lokalisiert werden, wodurch ein Vergleich von Bindungslängen und -winkeln mit anderen Komplexen nicht sinnvoll ist.

Der ausgefallene Feststoff bei **K83** zeigt ein Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $-178,7\text{ ppm}$ und ist somit vergleichbar mit **K80** bzw. **K82**. Demzufolge kam es erneut zur Bildung der hexakoordinierten Siliciumspezies. Trotz der Umsetzung im Verhältnis 1:1 (Ligand : Silan) konnte die fünffachkoordinierte Verbindung nicht gewonnen werden, da die Dimethylaminogruppen zu gute Abgangsgruppen bei dieser Reaktion darstellten.

3.2.7 Komplexe mit 4-Iminopent-2-en-2-olat-Struktureinheit

3.2.7.1 Allgemeine Synthese fünffachkoordinierter Komplexe

Ein Überblick zu den Synthesen der Komplexe mit acac-Aminosäure-Liganden wird in Tabelle 27 gegeben. Die Umsetzungen der Liganden mit Dichlordiorganylsilanen, -stannan bzw. -german wurden in THF bei 0 °C durchgeführt (Schema 32).



Schema 32

Durch den Einsatz von Triethylamin konnte das dabei entstehende HCl gebunden und anschließend als Ammoniumsalz abfiltriert werden. Die Kristalle wurden nach der Aufarbeitung meist aus der NMR-Lösung erhalten.

Tabelle 27: Übersicht zur Synthese von Komplexen mit acac-AS-Liganden. Die chemische Verschiebung δ der Zentralatome wird in ppm angegeben und Komplexe, bei denen eine Strukturanalyse vorliegt, erhalten in der RKSA-Spalte ein Kreuz.

Komplex	Ligand	ECl_2R_2	δ ($^{29}\text{Si}/^{119}\text{Sn}$, Hauptsignal)	RKSA
K84	L36 acac-GlyNa	SiCl_2Me_2	-65,2	+
K85	L36 acac-GlyNa	SiCl_2Ph_2	-97,8	
K86	acac-Gly	SnCl_2Me_2	167,8, 68,1, -63,3, -117,2	
K87	L39 acac-PheNa	SiCl_2Me_2	-64,9	+
K88	L39 acac-PheNa	SiCl_2Ph_2	-97,0	+
K89	L39 acac-PheNa	$\text{SiCl}_2\text{Vin}_2$	-100,0	+
K90	L39 acac-PheNa	GeCl_2Me_2	-	+
K91	L39 acac-PheNa	SnCl_2Me_2	-154,3	
K92	L40 acac-AlaNa	SiCl_2Me_2	-66,8	+
K93	L38 acac-ValNa	SiCl_2Me_2	-66,3	+
K94	L37 acac-LeuNa	SiCl_2Me_2	-66,2	+
K95	L42 acac-PheglyNa	SiCl_2Me_2	-65,4	+
K96	L41 acac-ThrNa	SiCl_2Me_2	viele Signale zwischen 3 und - 22 bzw. 3 Signale um -66	

In den folgenden Abschnitten werden die Silicium- (Kapitel 3.2.7.2) und Germanium- bzw. Zinnkomplexe (Kapitel 3.2.7.3) besprochen. Aufgrund der Tatsache, dass die Siliciumverbindung **K93** verschiedene Modifikationen aufweist, wird diese separat in Kapitel 3.2.7.4 diskutiert.

3.2.7.2 Struktureigenschaften der Siliciumkomplexe

Im diesem Kapitel erfolgt eine tiefgründige Diskussion der Strukturen von Siliciumkomplexen, die durch röntgenkristallographische Untersuchungen belegt werden konnten. Die Umsetzung von **L41** zu **K96** ergab ein Produktgemisch, bei dem die Auswertung der ^{29}Si -NMR-Spektren auf das Vorhandensein von vier- und fünffachkoordinierten Siliciumverbindungen schließen lässt. Aufgrund der Tatsache, dass der Ligand **L41** eine Hydroxylgruppe aufweist, ergeben sich für das Siliciumatom eine Vielzahl von Möglichkeiten eine Koordination mit Sauerstoff einzugehen. Da die weiteren eingesetzten Liganden aus Aminosäuren ohne zusätzliches Heteroatom bestehen, erfolgte meist die Umsetzung mit Silanen zum Zielprodukt ohne Bildung von Nebenprodukten, wodurch ein Auskristallisieren leichter erfolgen konnte. Es konnten Kristalle von Verbindungen mit Dimethylsilan-Struktureinheit gewonnen werden. Hingegen blieben die Kristallisationsversuche von **K85** bisher erfolglos, obwohl durch das Vorhandensein von Phenylgruppen die Kristallisation aufgrund von π - π -Stapelwechselwirkungen bevorzugt einsetzen sollte. Die strukturell einfachste Verbindung stellt **K84** dar, da der Aminosäurerest aus Glycin besteht. Dieser Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und besitzt zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur kann in Abbildung 40 betrachtet werden.

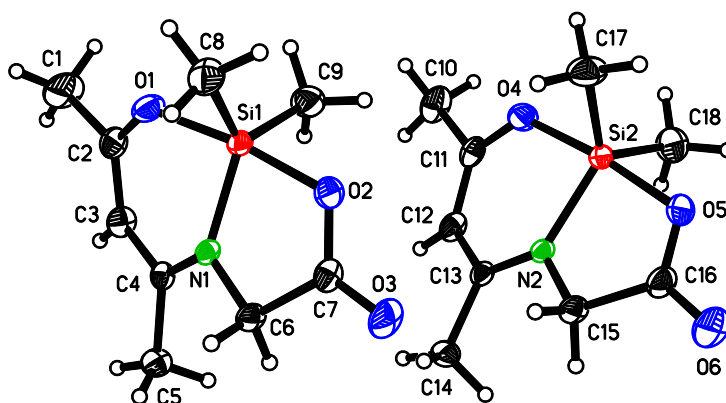


Abbildung 40: Molekülstruktur von **K84** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Ein Vergleich aller Bindungslängen der beiden Moleküle ergibt drei signifikante Unterschiede. Die Si1-O2-Bindungslänge ist mit 1,848(1) Å deutlich länger als Si2-O5 mit 1,834(1) Å. Die Längen Si1-C9 (1,856(2) Å) und O2-C7 (1,291(2) Å) sind gegenüber Si2-C18 (1,865(1) Å) und O5-C16 (1,301(2) Å) verkürzt. Die Si-N-Bindungslängen mit 1,846(1) Å (Molekül 1) bzw. 1,842(1) Å (Molekül 2) liegen im Bereich der Si-O-Längen. Hingegen sind bei fast allen Bindungswinkeln geringfügige Unterschiede erkennbar, wobei sich die Winkel N1-Si1-C8(9) mit 123,4° (115,1°) und N2-Si2-C17(18) mit 118,1° (121,4°) am stärksten unterscheiden. Diese Differenzen machen sich bei der Berechnung des Geometrieparameters nach Addison^[79] bemerkbar. Der Geometrieparameter τ beträgt für Molekül 1 0,82 und für Molekül 2 0,88, wodurch die Koordinationsgeometrie von Molekül 2 der idealen trigonalen Bipyramide am nächsten kommt.

Weitere Komplexe konnten durch Umsetzung des Liganden **L39** (acac-PheNa) mit drei unterschiedlich substituierten Silanen gewonnen werden, wobei jeweils farblose Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse entstanden. Der Komplex **K87** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_3$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen und einem Molekül CHCl_3 in der asymmetrischen Einheit aus. Die Verbindung kristallisierte aus der Chloroformlösung, wodurch dieser Lösungsmiteinschluss begründet ist. Nachdem das Zielprodukt abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde, ergab die Elementaranalyse jedoch kein weiteres Vorhandensein von CHCl_3 in der untersuchten Substanz (siehe Kapitel 5.4.5). Die geometrischen Eigenschaften der kristallographisch unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig, weshalb auf eine tiefgründige

Gegenüberstellung verzichtet wird und die Darstellung in Abbildung 41 auf eins der beiden Moleküle beschränkt ist.

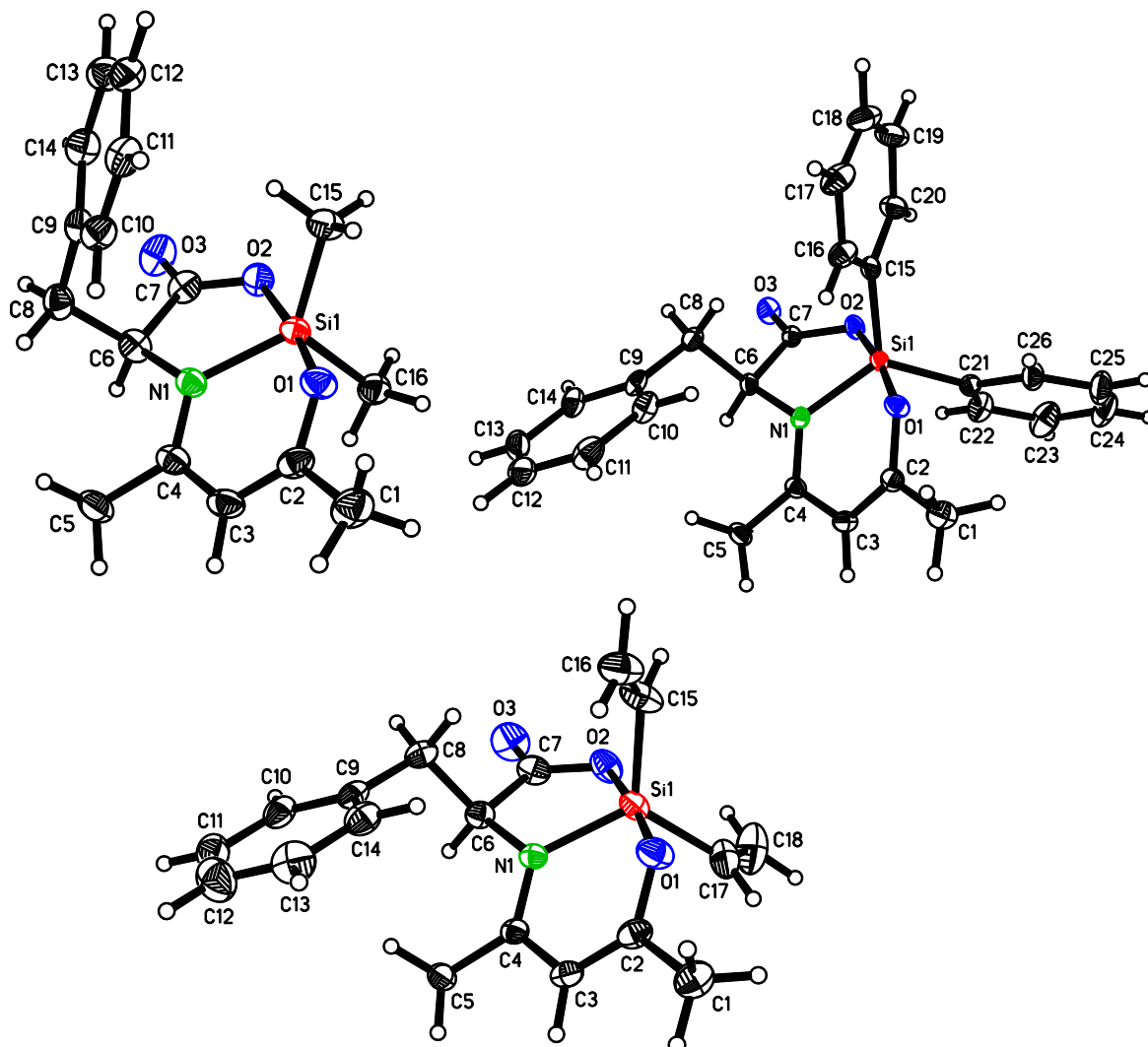


Abbildung 41: Molekülstruktur von **K87** (oben links), **K88** (oben rechts) und **K89** (unten) (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Für Verbindung **K87** wurde nur ein kristallographisch unabhängiges Molekül dargestellt.

Die Verbindungen **K88** und **K89** (Kristallstrukturen siehe Abbildung 41) kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Alle drei Verbindungen kristallisieren in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen mit nur einem Enantiomer im Kristallgitter. Der Einsatz von L-Phenylalanin lässt eine *S*-Konfiguration am Kohlenstoffatom C6 vermuten. Die absolute Konfiguration konnte durch Ermittlung des *Flack*-Parameters^[90] von 0,03(5) bei **K87**, 0,03(14) bei **K88** und 0,02(9) bei **K89** bestätigt werden. Die Koordinationsgeometrie der Zentralatome in den Verbindungen **K87**,

K88 und **K89** wurde durch Berechnung des *Addison*-Parameters^[79] genauer bestimmt. Die Fünffachkoordination um das Siliciumatom kann bei allen drei Verbindungen als verzerrt trigonale Bipyramide beschrieben werden, da die Werte von 0,70 (**K87**), 0,82 (**K88**) und 0,87 (**K89**) dem Wert 1 bei einer idealen trigonalen Bipyramide am nächsten kommen. Dabei wird die Hauptachse der Bipyramide durch die Atome O1-Si1-O2 beschrieben. In Tabelle 28 werden die Bindungslängen bzw. -winkel im Koordinationspolyeder der Verbindungen dargestellt.

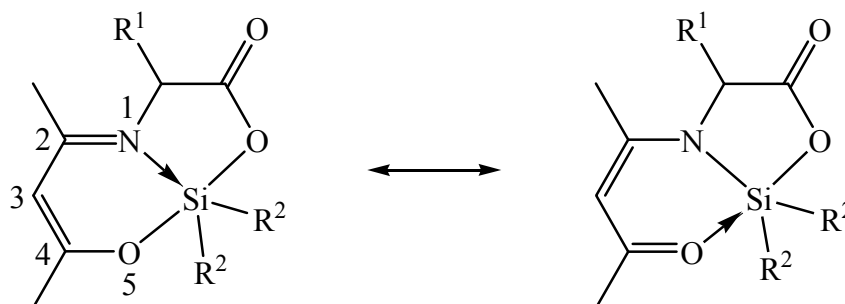
Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **K87**, **K88** und **K89**.

	K87	K88	K89
Si1-N1	1,863(2)	1,834(2)	1,841(1)
Si1-O1	1,827(2)	1,803(2)	1,797(1)
Si1-O2	1,832(2)	1,815(2)	1,812(1)
Si1-C15	1,869(3)	1,882(2)	1,874(2)
Si1-C16 ^{a)}	1,866(3)	1,884(2)	1,879(2)
N1-Si1-O1	89,6(1)	89,1(1)	90,3(1)
N1-Si1-O2	83,8(1)	83,7(1)	84,3(1)
N1-Si1-C15	129,0(1)	119,9(1)	118,5(1)
N1-Si1-C16 ^{a)}	112,6(1)	123,5(1)	119,1(1)
O1-Si1-O2	170,8(1)	172,8(1)	174,6(1)
O1-Si1-C15	89,4(1)	90,8(1)	91,1(1)
O1-Si1-C16 ^{a)}	94,7(1)	92,1(1)	91,1(1)
O2-Si1-C15	89,7(1)	93,3(1)	90,6(1)
O2-Si1-C16 ^{a)}	93,7(1)	91,4(1)	92,4(1)
C15-Si1-C16 ^{a)}	118,3(1)	116,6(1)	122,4(1)

a) Aufgrund der unterschiedlichen Reste am Siliciumatom ist die Bezeichnung des zweiten gebundenen C-Atoms nicht kongruent. In Verbindung **K88** ist die Bezeichnung des zweiten C-Atoms in Abbildung 41 C21 und bei **K89** ist die Bezeichnung C17.

Dabei treten relativ kurze Bindungslängen zwischen den Silicium- und den Sauerstoffatomen auf. Die Si-N-Bindungen liegen zwischen 1,834(2) Å und 1,863(2) Å und sind somit nur geringfügig länger. Si-N-Bindungslängen in diesem Bereich sind überraschend, da bei vergleichbaren fünffachkoordinierten Komplexen (aus aromatischen *o*-Hydroxyaldehyden und 1,2-Aminoalkoholen bzw. *o*-Aminophenolen) Werte von über 2 Å auftreten^[28 a), 28 b), 29 a), 60 d), 99]. Siliciumkomplexe mit Liganden aus Acetylaceton und *o*-Aminophenol bzw. *o*-Aminothiophenol weisen Si-N-Bindungslängen von 1,897(2) Å bis 2,018(1) Å auf^[28 c), 100]. Die relativ kurzen Si-N-Bindungslängen der in dieser Arbeit hergestellten Komplexe

mit Acetylaceton-Derivaten können mit Hilfe mesomerer Grenzstrukturen der Komplexverbindungen (Schema 33) erklärt werden.



Schema 33

Bereits in Kapitel 3.1.4 wurde die mögliche Tautomerie bei den freien Ligandmolekülen beschrieben. In Tabelle 29 zeigt der Vergleich verschiedener Bindungslängen der Komplexe **K87**, **K88** und **K89** mit Standardbindungslängen^[101] bei den Bindungen zwischen den Atomen 1 und 2 bzw. 3 und 4 eine Tendenz zur Doppelbindung. Hingegen können die Bindungen 2-3 und 4-5 als Mittelwert zwischen den Ein- bzw. Zweifachbindungen gesehen werden.

Tabelle 29: Gegenüberstellung von Standardbindungslängen (Einfachbindung (EB) und Doppelbindung (DB))^[101] und Bindungslängen der Komplexe **K87**, **K88** und **K89**. Die Zuordnung der Zahlen zu den Atomen kann in Schema 33 nachvollzogen werden.

	Standardlänge ^[101]			K87	K88	K89
	EB	DB				
C(sp ²)-N(sp ²)	1,40	1,29	1-2	1,339(3)	1,330(3)	1,328(2)
C(sp ²)-C(sp ²)	1,466	1,335	2-3	1,405(3)	1,415(3)	1,419(2)
			3-4	1,368(3)	1,372(3)	1,367(2)
C(sp ²)-O	1,35	1,21	4-5	1,292(3)	1,307(3)	1,304(2)

In Tabelle 29 deuten die Bindungslängen der Komplexe somit auf das Auftreten beider mesomerer Strukturen hin. Dadurch wird eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Zentral- und dem Stickstoffatom bewirkt als bei Komplexen mit aromatischen *o*-Hydroxyaldehyd-Struktureinheiten, bei denen aufgrund der Resonanzstabilität des Aromaten die Phenolat-Imin-Form bevorzugt ist.

Die Strukturen der Komplexe **K92** und **K94** werden in Abbildung 42 dargestellt. Dabei handelt es sich um chirale Verbindungen. **K92** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P2₁2₁2₁* und **K94** in der monoklinen Raumgruppe *P2₁*. Die Komplexe besitzen spezifische Drehwerte von -417,8° (**K92**) und -489,3° (**K94**), was das Vorliegen chiraler Verbindungen bestätigt.

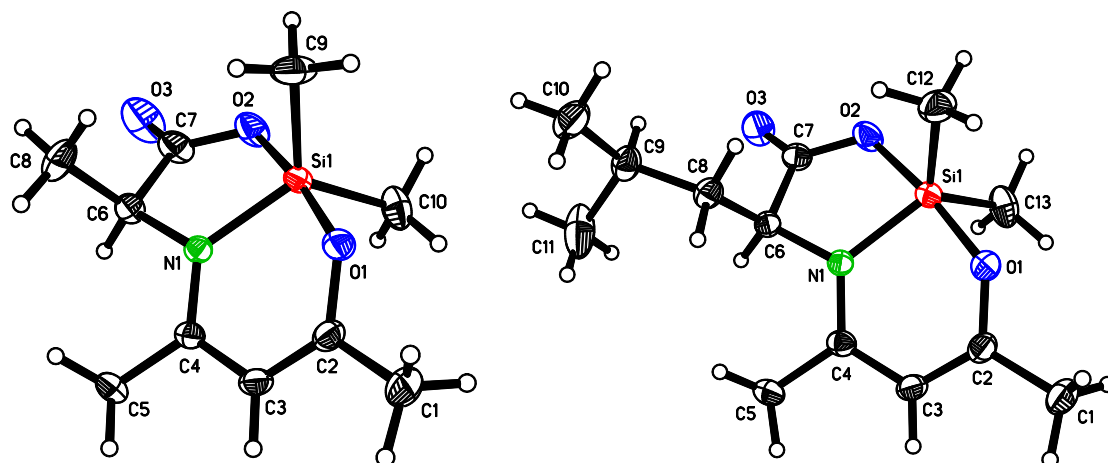


Abbildung 42: Molekülstruktur von **K92** und **K94** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

K95 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und in der asymmetrischen Einheit befindet sich neben dem Siliciumkomplex ein weiteres Molekül Chloroform. Die Molekülstruktur wird in Abbildung 43 dargestellt.

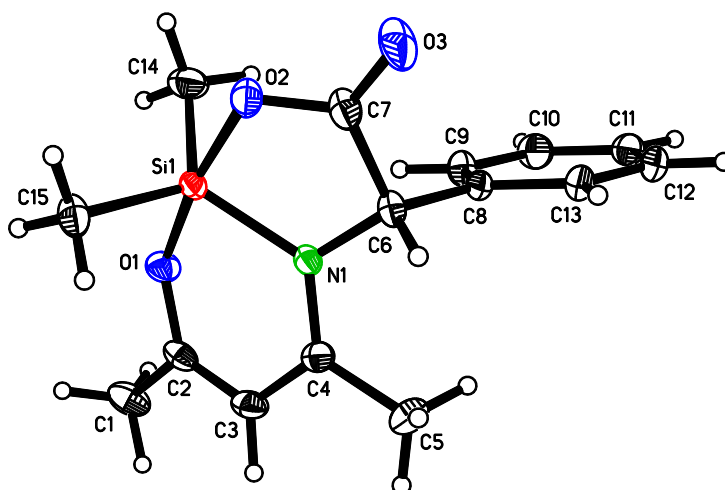


Abbildung 43: Molekülstruktur von **K95** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung von CHCl_3 wird verzichtet.

Da dieser Komplex in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, ist diese Verbindung nicht chiral. Es kann keine optische Aktivität nachgewiesen werden, obwohl der Ligand einen spezifischen Drehwert von $+405^\circ$ besitzt. **K95** bildet somit die einzige Ausnahme der Komplexe mit Liganden der Acetylaceton-Aminosäure-Derivate, bei dem während der Reaktion der Verlust der Chiralität auftritt. Dieser Verlust der optischen Aktivität kann durch Racemisierung erklärt werden. Zur Aufklärung dieses Mechanismus soll an dieser Stelle erneut auf die verschiedenen Arbeitsgruppen hingewiesen werden, die sich mit der Racemisierung von

Aminosäuren beschäftigt haben^[84]. *G. Warncke et al.* zeigten einen möglichen Mechanismus zur Racemisierung bei der Bildung sechsfachkoordinierter Siliciumverbindungen mit dem Liganden *N*-Salicyliden- *L*-valinmethylester auf^[85].

3.2.7.3 Struktureigenschaften der Germanium- und Zinnkomplexe

Neben den Siliciumkomplexen mit dem Liganden **L39** konnte die Struktur einer Germaniumverbindung (Abbildung 44) untersucht werden. **K90** kristallisiert in der chiralen tetragonalen Raumgruppe $P4_3$ aus. Die asymmetrische Einheit beinhaltet neben zwei Germaniumkomplexmolekülen noch ein Lösungsmittelmolekül CHCl_3 . Der Vergleich der Bindungslängen zeigt den größten Unterschied zwischen Ge1-O2 mit 1,982(2) Å und Ge2-O5 mit 1,974(2) Å, wobei dieser jedoch nicht signifikant ist. Weitere Bindungslängen und die vergleichbaren Bindungswinkel beider Moleküle zeigen keine herausragenden Abweichungen zueinander.

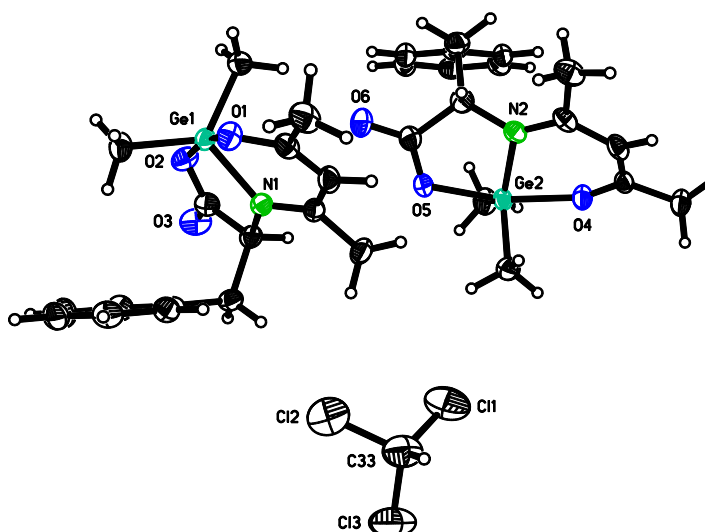
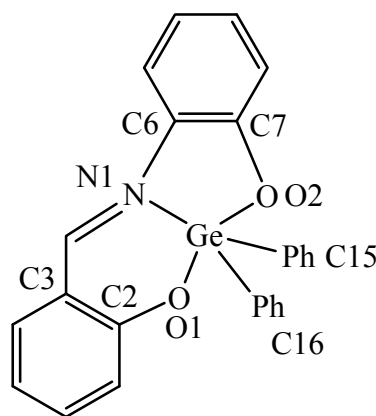


Abbildung 44: Molekülstruktur von **K90** (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Beschriftung wurde zur besseren Veranschaulichung nur für alle Heteroatome vorgenommen.

In der Literatur kann keine Struktur eines Germaniumkomplexes, dessen Ligand eine 4-Iminopent-2-en-2-olat-Struktureinheit besitzt, gefunden werden. Die einzige Verbindung^[102], die ein analoges O,N,O'-Ligandgerüst aufweist, wird in Schema 34 dargestellt.

**11**

Schema 34

Verbindung **11** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Eine Gegenüberstellung wichtiger Bindungsparameter in den Koordinationspolyedern von **K90** und **11** wird in Tabelle 30 vorgenommen.

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] von **K90** und **11** ^[102]. Für **K90** wird nur ein Molekül zum Vergleich herangezogen (**K90_a**).

	K90_a	11
Ge1-O1	1,988(2)	1,921(4)
Ge1-O2	1,982(2)	1,918(4)
Ge1-N1	1,942(2)	2,01(2)
O1-Ge1-O2	168,6(1)	167,6(1)
O1-Ge1-N1	88,8(1)	96,3(6)
O2-Ge1-N1	82,1(1)	71,5(6)
N1-Ge1-C15	125,9(1)	122,9(6)
N1-Ge1-C16	112,0(1)	114,4(6)
C15-Ge1-C16	122,1(1)	121,2(2)
Ge1-O1-C2-C3	-23,3(4)	20,6(6)
Ge1-O2-C7-C6	-5,2(3)	15,7(6)

Bei **11** werden die Ge-O-Bindungen mit phenolischen Sauerstoffatomen ausgebildet, was zu kürzeren Bindungen von 1,921(4) Å (Ge1-O1) bzw. 1,918(4) Å (Ge1-O2) gegenüber **K90** führt. Bei **K90** sind die O-Atome der Carboxyl- bzw. Keto-Gruppe an den Bindungen zum Germanium beteiligt. Durch diesen Doppelbindungscharakter der C-O-Bindungen und die damit einhergehende starke Wechselwirkung zwischen diesen Atomen (C und O), nimmt die Wechselwirkung zwischen dem Germaniumatom und den Sauerstoffatomen ab, was zu längeren Bindungen führt. Die Koordinationsgeometrien können bei beiden Komplexen als verzerrt trigonale Bipyramide mit Geometrieparametern ^[79] von 0,71 (**K90**) bzw. 0,75 (**11**) angesehen werden. Dabei befinden sich jeweils die beiden Sauerstoffatome am Germanium auf

den axialen Positionen. Die organischen Reste bilden zusammen mit dem jeweiligen Stickstoffatom die trigonale Fläche aus, wobei das Germaniumatom $0,139(1) \text{ \AA}$ (**11**) bzw. $0,026 \text{ \AA}$ (**K90_a**) aus dieser Ebene Richtung O1 herausragt. Durch die Koordination mit dem O,N,O'-Liganden kommt es zur Ausbildung je eines fünf- und sechsgliedrigen Chelatringes. Diese Chelatringe sind nicht planar, was durch die in Tabelle 30 aufgeführten Torsionswinkel Ge1-O1-C2-C3 und Ge1-O2-C7-C6 bestätigt wird.

Der Zinnkomplex **K91** konnte bisher nicht kristallin isoliert werden. Jedoch deutet das ^{119}Sn -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von $-154,3 \text{ ppm}$ auf die Bildung des fünffachkoordinierten Komplexes hin. Zudem zeigt der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **K90** und **K91** in Abbildung 45 eine hohe Übereinstimmung.

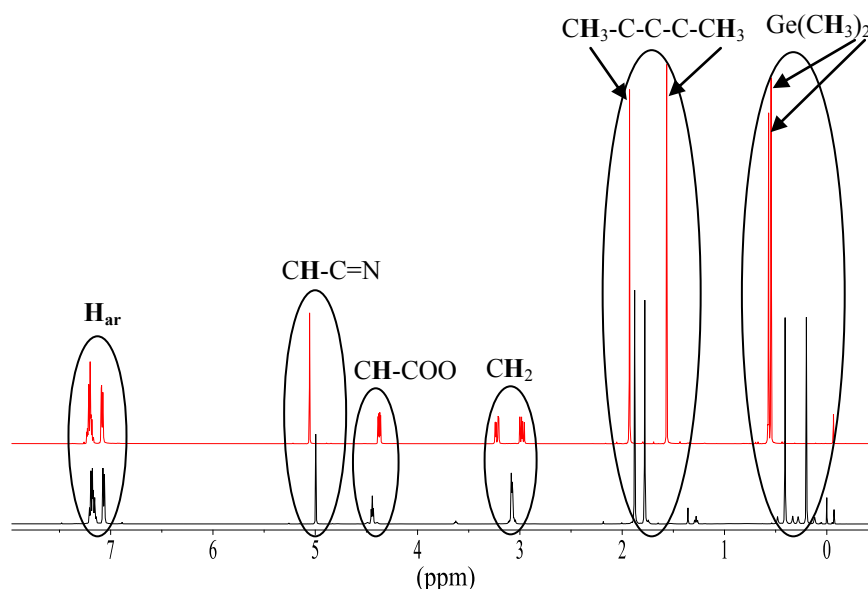
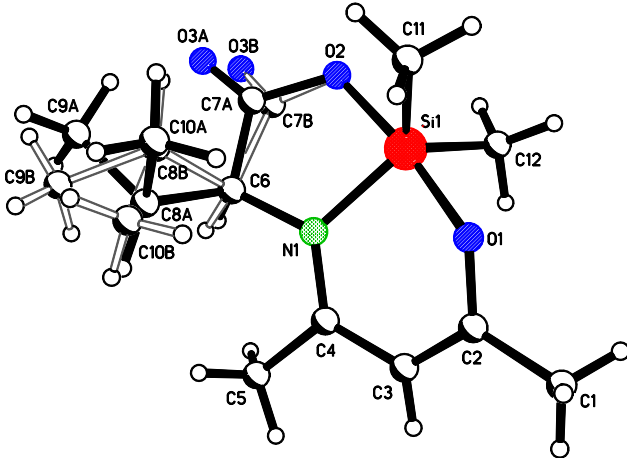


Abbildung 45: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von **K91** (schwarz, Sn-Komplex) und **K90** (rot, Ge-Komplex).

In den Spektren können alle zu erwartenden Signale des deprotonierten Liganden wiedergefunden werden. Zudem sind jeweils zwei Signale für die Methylgruppen am Zentralatom sichtbar. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Gruppierungen liegen relativ nah beieinander. Der größte Unterschied ist bei dem Signal für die CH_2 -Gruppe im Aminosäurerest zu finden. Beim Zinnkomplex existiert nur ein Signal für diese Protonen. Hingegen erfolgt im Germaniumkomplex die Aufspaltung dieses Signals vergleichbar mit dem Spektrum von **L39**. In den Verbindungen **L39** und **K90** sind die Protonen der Methylengruppe diastereotop, wodurch jeweils zwei doppelte Dubletts auftreten.



Bei dem untersuchten Kristall der β -Form lag eine Verzwillingung vor. Die Kristallstruktur der Mitteltemperaturform wurde bei $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt und kann in Abbildung 47 betrachtet werden.

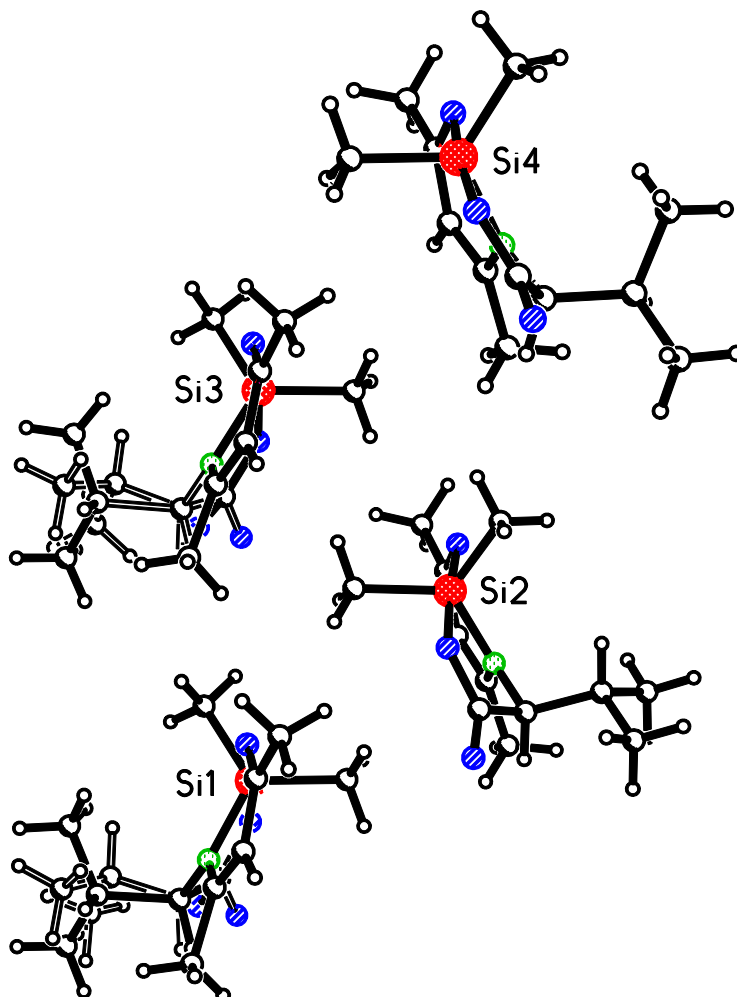
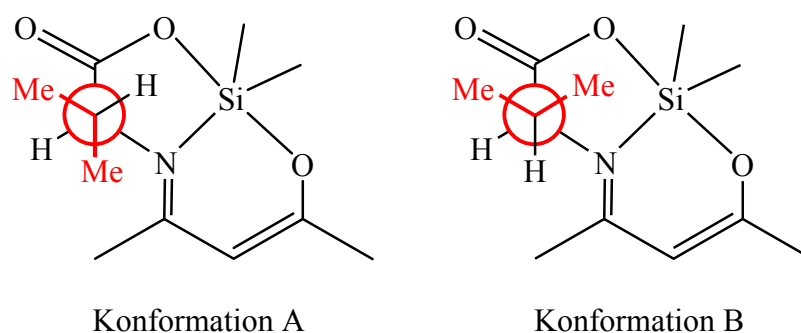


Abbildung 47: Molekülstruktur von **K93** β -Form (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Beschriftung wurde für eine bessere Überschaubarkeit auf Si-Atome beschränkt.

Die Struktur hat die monokline Raumgruppe $P2_1$. Es treten vier Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf, wovon zwei eine Fehlordnung an der Isopropylgruppe besitzen. Sowohl der Vergleich der Bindungslängen als auch -winkel zeigt keine herausragenden Unterschiede, wodurch sich die Diskussion auf die räumliche Anordnung der einzelnen Atome zueinander in den vier kristallographisch unabhängigen Molekülen beschränken wird. Ein Vergleich dieser Moleküle ist durch Betrachtung der Orientierung der Isopropylgruppen möglich, die mit Hilfe der *Newman*-Projektionen in Schema 35 dargestellt werden. Betrachtet man die beteiligten Wasserstoffatome des sekundären Kohlenstoffatoms der Isopropylgruppe

und des benachbarten tertiären Kohlenstoffatoms, ist eine antiperiplanare Konformation (Konformation A) als auch eine synclinale Konformation (Konformation B) möglich. Molekül 2 besitzt die Konformation A aus Schema 35, wobei Molekül 4 mit der Konformation B beschrieben werden kann. Hingegen treten bei den Molekülen 1 und 3 Fehlordnungen auf, weshalb hier keine genauen Angaben bezüglich der Orientierungen der Isopropylgruppen durchgeführt werden.



Schema 35

Die Tieftemperaturform, aufgenommen bei $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, wird in Abbildung 48 dargestellt. Die Kristalle besitzen ebenfalls die orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$, jedoch existieren drei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, bei denen keine Fehlordnung vorliegt. Für den Vergleich der Strukturen der kristallographisch unabhängigen Moleküle werden nur die essentiellen Unterschiede beschrieben. Die Bindungslängen besitzen keine erheblichen Differenzen und sind vergleichbar mit den bereits vorher beschriebenen Komplexen, die Liganden mit einer 4-Iminopent-2-en-2-olat-Struktureinheit besitzen. Die Gegenüberstellung der Bindungswinkel im Koordinationspolyeder lässt den Winkel N1-Si1-C11 mit $119,9^{\circ}$ (Molekül 1), $120,4^{\circ}$ (Molekül 2) bzw. $124,7^{\circ}$ (Molekül 3) hervortreten. Zudem werden in Tabelle 31 einige Torsionswinkel aufgelistet. Dabei fällt auf, dass sich die Moleküle 1 und 2 in ihren Strukturmerkmalen stark ähneln und nur größere Unterschiede im Vergleich mit Molekül 3 auftreten. Diese Beobachtung wird durch das Betrachten der Isopropylgruppe mittels der *Newman*-Projektion analog Schema 35 gefestigt, da die Moleküle 1 und 2 die Konformation A und das Molekül 3 die Konformation B aufweisen.

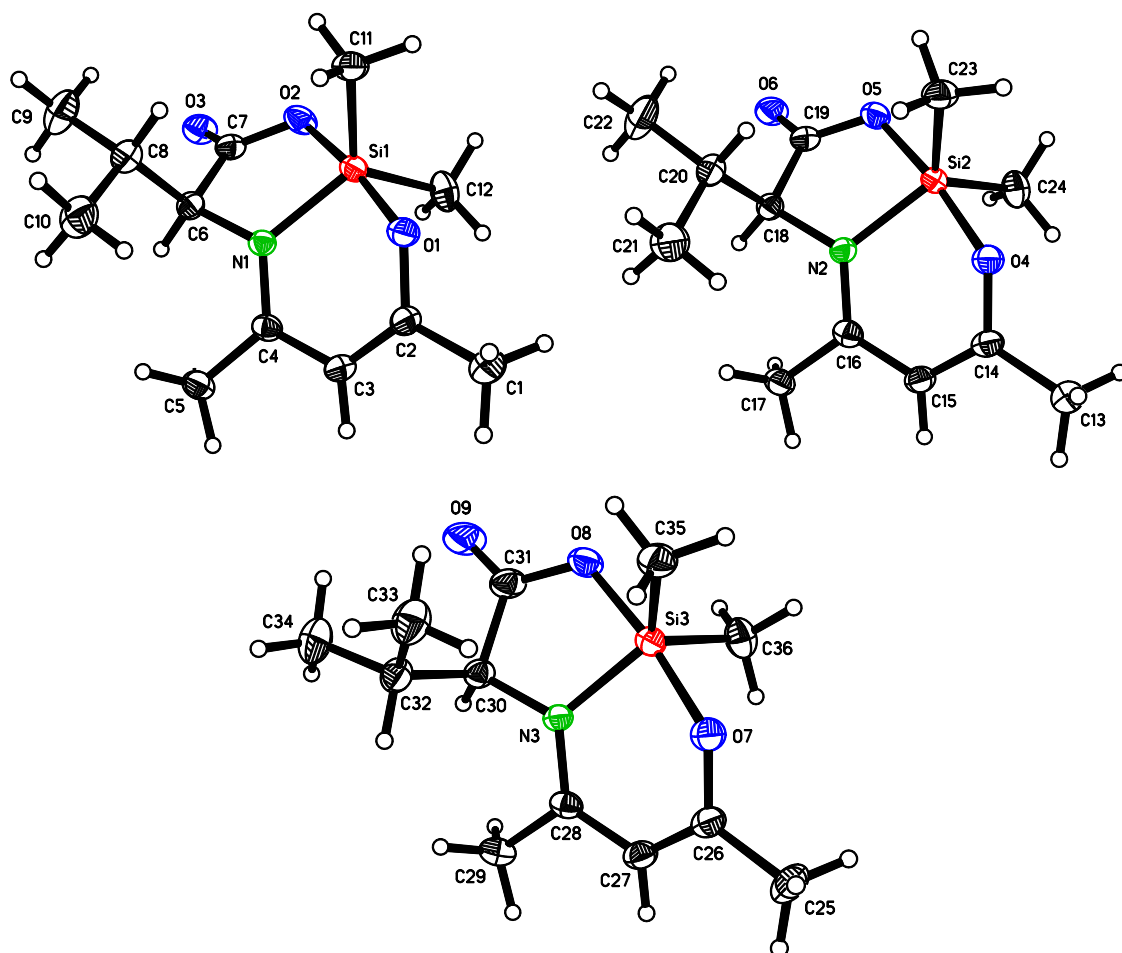


Abbildung 48: Molekülstruktur von **K93** γ -Form (ORTEP-Abbildung, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 31: Ausgewählte Torsionswinkel [°] in den drei kristallographisch unabhängigen Molekülen in **K93** γ -Form. Die Bezeichnung der Atome erfolgt für Molekül 1 und wird auf die anderen beiden Moleküle übertragen.

	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 3
O2-Si1-O1-C2	39,0(8)	41,8(8)	61,7(8)
C4-N1-C6-C7	-135,9(2)	-136,2(2)	-150,3(2)
Si1-O2-C7-O3	-169,7(2)	-168,1(2)	179,5(2)
C8-C6-C7-O3	-84,9(3)	-86,1(3)	-67,9(3)
C8-C6-C7-O2	94,1(2)	92,5(2)	113,1(2)
N1-C6-C8-C9	173,8(2)	174,0(2)	-172,0(2)
N1-C6-C8-C10	-63,1(3)	-62,7(3)	62,0(3)

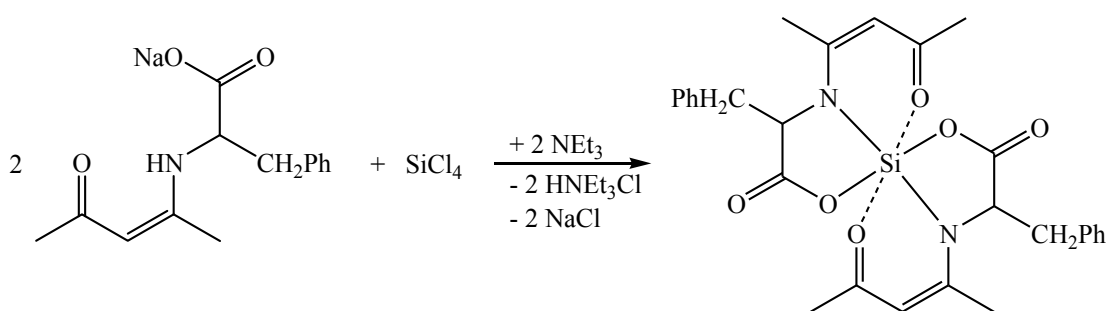
Des Weiteren können die Winkel, die durch die Ebenen C1-C2-C3-C4-C5-O1-N1 (Ebene 1), N1-C6-C7-O2 (Ebene 2) und C11-C12-Si1 (Ebene 3) aufgespannt sind, verglichen werden. Für den Winkel zwischen Ebene 1 und 2 ergeben sich Werte von 35,8° (Molekül 1), 35,0° (Molekül 2) und 28,2° (Molekül 3). Der Winkel zwischen

Ebene 2 und Ebene 3 ist $84,9^\circ$ (Molekül 1), $85,4^\circ$ (Molekül 2) bzw. $82,0^\circ$ (Molekül 3).

Zusammenfassend können die bei **K93** auftretenden Phasenübergänge als Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen^[54] aufgefasst werden. Dabei besitzt die Hochtemperaturform ein Molekül in der asymmetrischen Einheit, wobei die Isopropylgruppe eine Fehlordnung aufweist. Hingegen besitzt die Mitteltemperaturform vier Moleküle bzw. die Tieftemperaturform drei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, bei denen die Ausordnung der Isopropylgruppe beobachtet werden kann. Somit tritt bei der γ -Form unterhalb von -131°C keine Fehlordnung in den kristallographisch unabhängigen Molekülen auf.

3.2.7.5 Synthese eines sechsfachkoordinierten Komplexes

Die Synthese einer hexakoordinierten Verbindung wurde anhand der Umsetzung von **L39** zu **K97** durchgeführt (Schema 36). Als Lösungsmittel kam THF zum Einsatz und die Reaktion verlief bei 0°C . Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die entstandenen Salze abfiltriert wurden, konnte das rote Filtrat vollständig eingeeengt und der rote Rückstand getrocknet werden.



Schema 36

Die darauffolgende NMR-spektroskopische Analyse ergab im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 49) neben dem „Glaspeak“ Signale von $-174,1$ und $-175,2$ ppm. Dieser Verschiebungsbereich lässt die Bildung der sechsfachkoordinierten Siliciumspezies vermuten. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten zudem keine Signale für die N-H-Gruppierung gefunden werden, was ebenfalls auf die Koordination des Liganden an das Siliciumatom hindeutet.

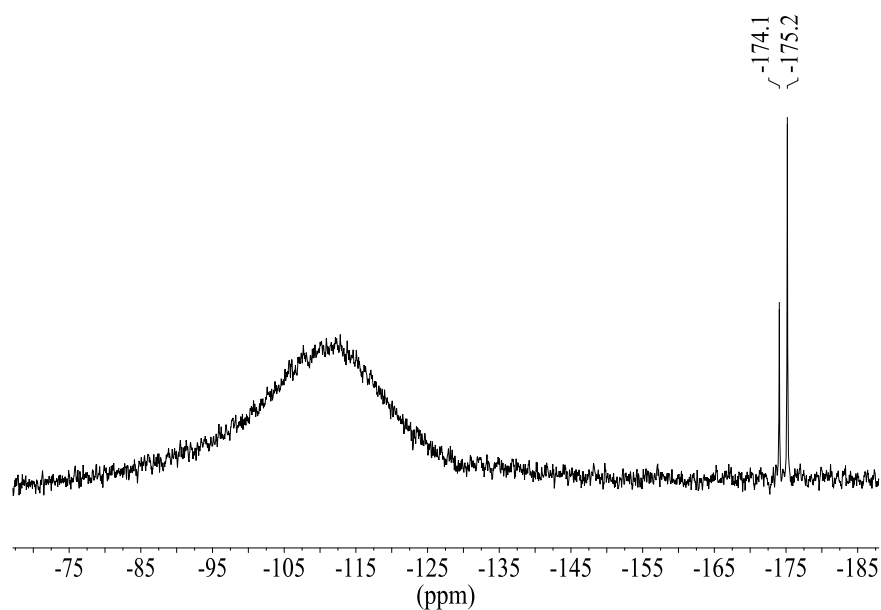
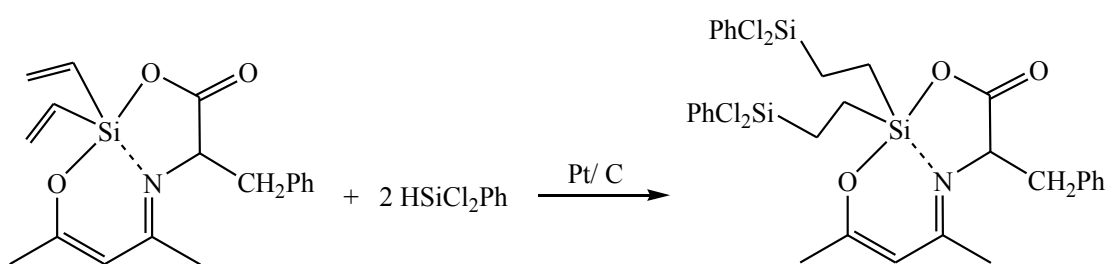


Abbildung 49: Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR-Spektren von **K97**.

3.2.8 Hydrosilierungsreaktionen der Komplexe **K53** und **K89**

Die Verbindung **K89** wurde einer Hydrosilierungsreaktion mit Dichlorphenylsilan unterworfen. Die Reaktion kann in Schema 37 betrachtet werden.



Schema 37

Nach der Aufarbeitung wurde das in Abbildung 50 dargestellte ^{29}Si -NMR-Spektrum erhalten (**K98**), welches im Vergleich mit der Ausgangssubstanz eine Vielzahl an Signalen aufweist.

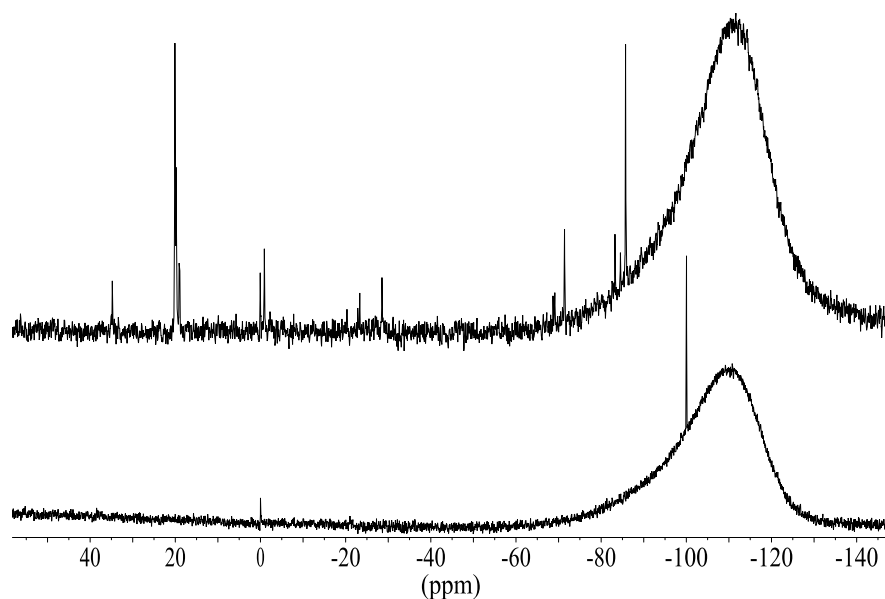
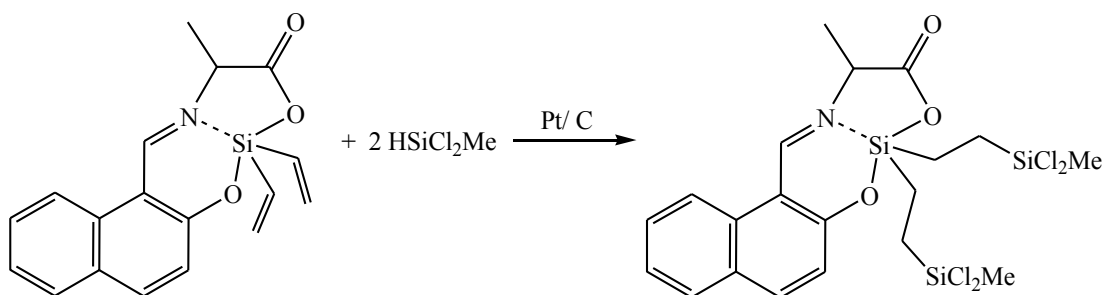


Abbildung 50: Ausschnitte aus den ^{29}Si -NMR-Spektren von **K89** (unten) und **K98** (oben) in CDCl_3 .

Im Bereich von -70 bis -90 ppm liegt der Verschiebungsbereich für das pentakoordinierte Siliciumatom. Hingegen sollten sich die chemischen Verschiebungen für die Siliciumatome in den Endgruppen bei $+40$ bis -40 ppm befinden.

Verbindung **K53** wurde in analoger Weise umgesetzt, jedoch unter Verwendung von Dichlormethylsilan. In Schema 38 wird die Umsetzung unter Einsatz eines Katalysators (10 % Pt auf Aktivkohle) formal dargestellt.



Schema 38

Nach erfolgter Reaktion (siehe Kapitel 5.5) wurde der Rückstand in CDCl_3 aufgenommen (**K99**) und mittels ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie näher analysiert. In Abbildung 51 sind die ^{29}Si -NMR-Spektren vor und nach der Reaktion zu sehen.

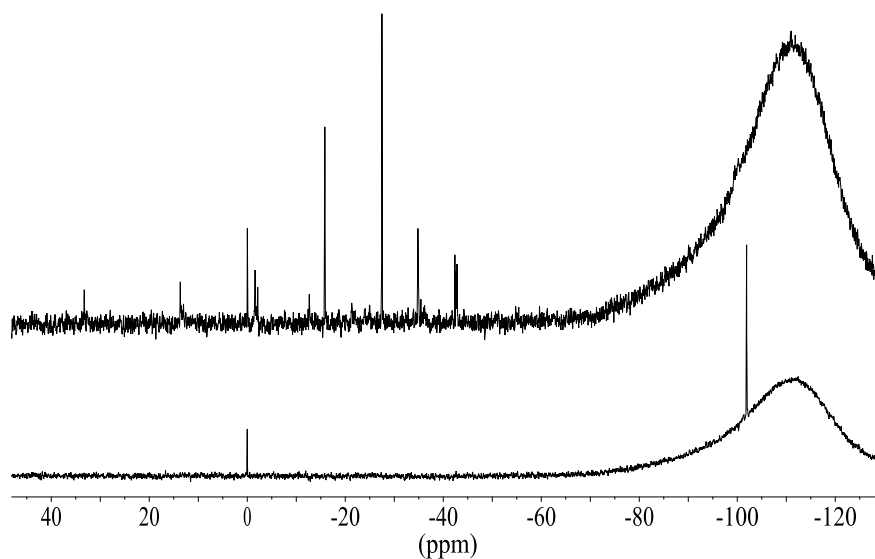
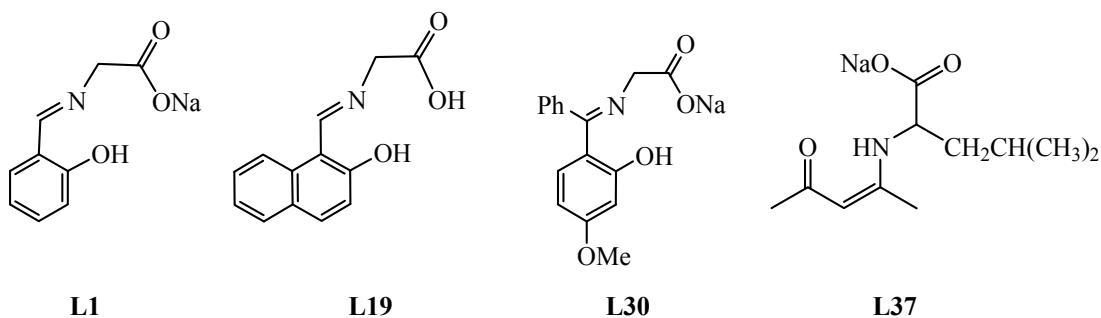


Abbildung 51: Ausschnitte aus den ^{29}Si -NMR-Spektren von **K53** (unten) und **K99** (oben) in CDCl_3 .

Die chemische Verschiebung des Siliciumatoms in der Ausgangsverbindung liegt bei -101,9 ppm. Jedoch finden sich im ^{29}Si -NMR-Spektrum nach erfolgter Reaktion nur Signale zwischen 33,3 und -42,8 ppm. Somit muss von einer Zersetzung des fünffach koordinierten Komplexes während der Hydrosilierungsreaktion ausgegangen werden. Bisher gelang es nicht, aus diesen beiden Versuchen (**K98** und **K99**) definierte kristalline Verbindungen zu isolieren.

3.3 UV/Vis-Eigenschaften ausgewählter Liganden und höher-koordinierter Siliciumkomplexe

Zunächst werden die UV/Vis-Spektren ausgewählter Liganden (Schema 39) in Abbildung 52 dargestellt. Die Liganden mit der 2-Hydroxyphenyl- bzw. -naphthyl-Struktureinheit besitzen in Lösung bevorzugt die Enol-Imin-Form, hingegen zeigte die Lösungs-NMR-spektroskopische Auswertung der Liganden mit 4-Iminopent-2-en-2-olat-Struktureinheit die Keto-Amin-Form als bevorzugtes Tautomer.



Schema 39

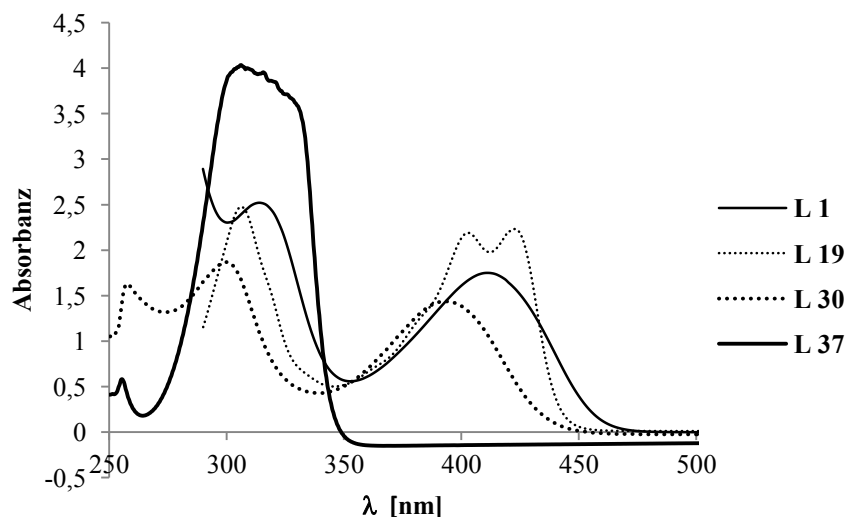
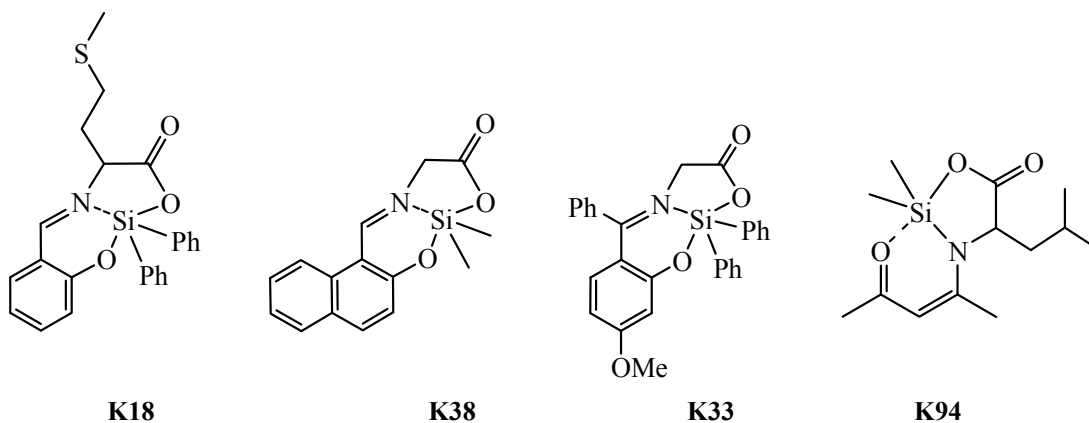


Abbildung 52: UV/Vis-Spektren von **L1** ($c = 0,4$ mmol/l), **L19** ($c = 0,2$ mmol/l), **L30** ($c = 0,15$ mmol/l) und **L37** ($c = 0,4$ mmol/l) (DMSO, $d = 1$ cm).

Die charakteristischen Banden im Bereich von 380 bis 430 nm werden durch die jeweilige C=N-Gruppierung verursacht. Dadurch lässt sich auch die meist intensive gelbe Farbe der Ligandklassen mit phenolartigem Grundgerüst erklären, wohingegen die Liganden, hergestellt aus Acetylaceton, nur schwach gelblich erscheinen. Die Absorptionsbanden unterhalb von 350 nm können auf die π - π^* -Elektronenübergänge in den konjugierten Systemen bzw. in den C=O-Gruppierungen zurückgeführt werden. Durch die Koordination des Siliciumatoms an die jeweiligen Liganden wird die elektronische Natur dieser Liganden beeinflusst, wodurch hypsochrome (Verschiebungen der Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellenlängen) bzw. bathochrome Verschiebungen (Verschiebungen der Absorptionsmaxima nach längeren Wellenlängen) charakteristischer Absorptionsbanden auftreten können. In Abbildung 53 werden die Spektren von den Liganden **L7**, **L19**, **L30** und **L37** und den daraus gewonnenen Siliciumkomplexen (Schema 40) gegenübergestellt. Komplexe mit **L1** konnten nicht isoliert werden, weshalb **L7** mit strukturähnlichen Merkmalen zum Vergleich herangezogen wurde.



Schema 40

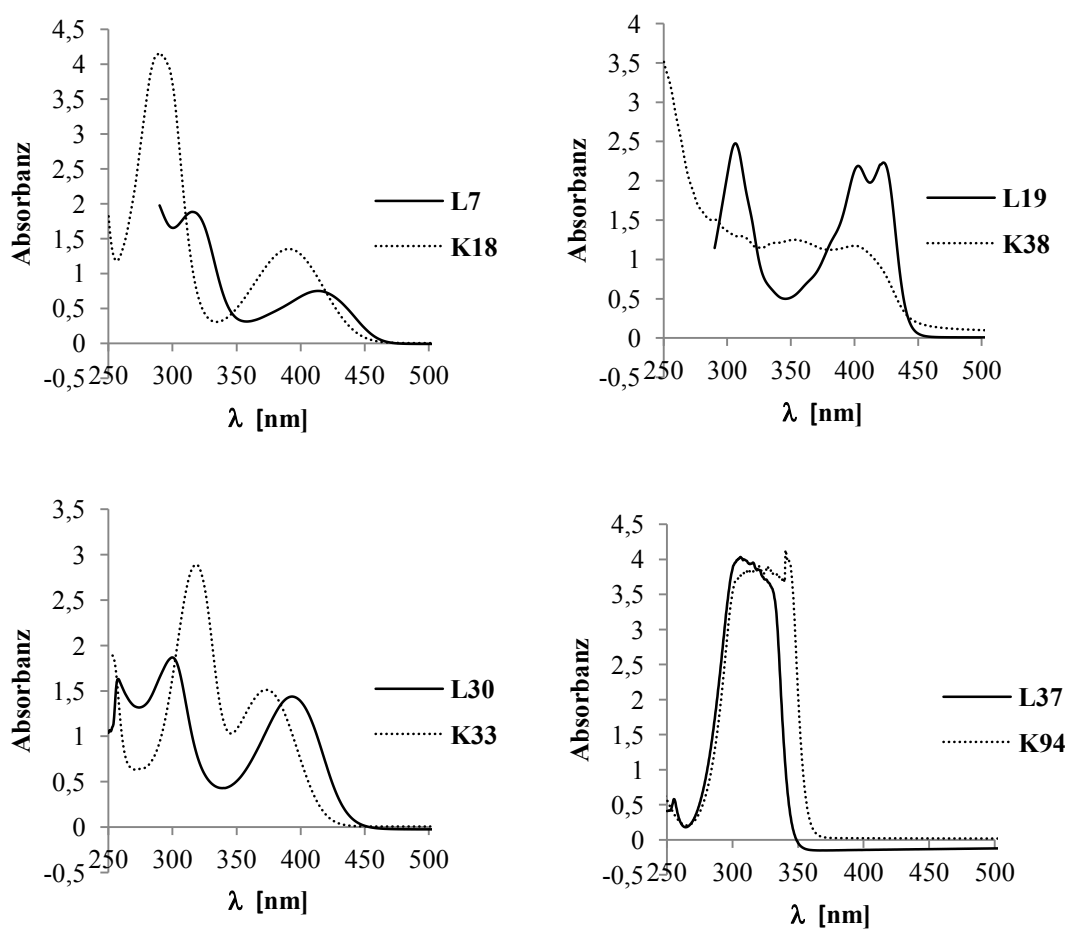
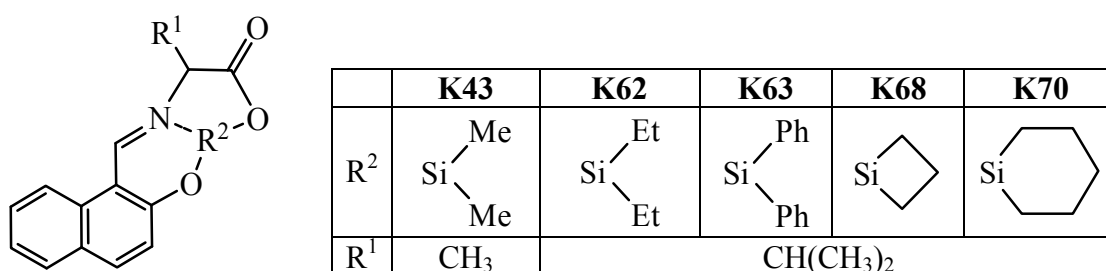


Abbildung 53: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **L7** ($c = 0,4$ mmol/l, DMSO) mit **K18** ($c = 0,4$ mmol/l, CHCl_3), **L19** ($c = 0,2$ mmol/l, DMSO) mit **K38** ($c = 0,4$ mmol/l, CHCl_3), **L30** ($c = 0,15$ mmol/l, CHCl_3) mit **K33** ($c = 0,4$ mmol/l, CHCl_3) und **L37** ($c = 0,4$ mmol/l, DMSO) mit **K94** ($c = 0,5$ mmol/l, CHCl_3) ($d = 1$ cm).

Bei **K18** wird eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima beobachtet. Komplexe mit einer Naphthyl-Struktureinheit zeigen mehrere Absorptionsmaxima mit ähnlicher Intensität. Bei **K33** wird ein geringerer Abstand zwischen den beiden Absorptionsmaxima gegenüber dem isolierten Liganden sichtbar, was durch die bathochrome Verschiebung bei 300 nm und die hypsochrome Verschiebung bei 393 nm zustande kommt. Bei **K94** wird durch die Koordination zum Siliciumatom nur eine geringfügige Verschiebung zu einer größeren Wellenlänge beobachtet. Somit besteht der geringste Unterschied beim Vergleich der UV/Vis-Spektren von Liganden und Komplexen bei der Verbindung mit einer Acetylacetonat-Struktureinheit. Der Einfluss der Endgruppen am Siliciumatom auf das Absorptionsverhalten im UV/Vis-Bereich kann an den Komplexen **K62**, **K63**, **K68** und **K70** (Schema 41) untersucht werden, da diese das gleiche Ligandengerüst aufweisen. Als weitere Vergleichssubstanz wurde **K43** gewählt, da am Siliciumatom zwei Methylgruppen gebunden sind und sich der Aminosäurerest nur geringfügig unterscheidet.



Schema 41

Trotz der verschiedenen Endgruppen können nur geringe Verschiebungen der Absorptionsmaxima (Abbildung 54) beobachtet werden. Diese Restgruppen zeigen somit keinen großen Einfluss auf das Absorptionsverhalten im Komplex.

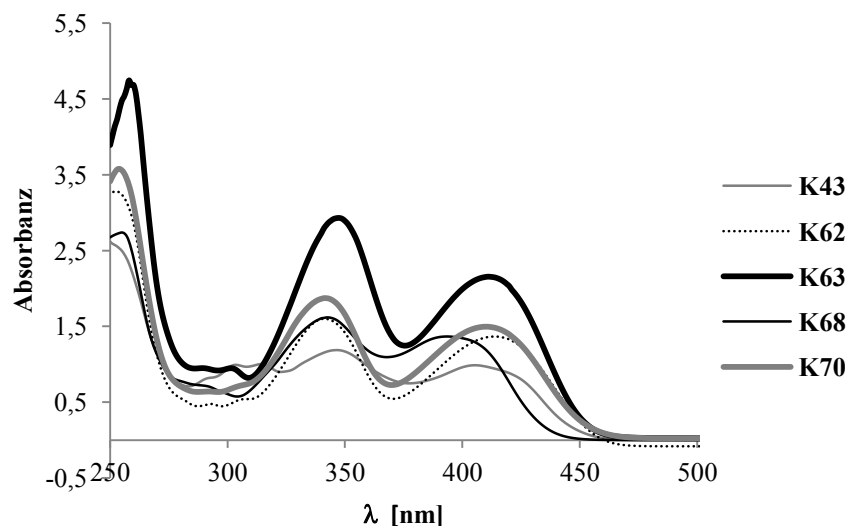


Abbildung 54: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **K43** ($c = 0,2 \text{ mmol/l}$, CHCl_3), **K62** ($c = 0,1 \text{ mmol/l}$, CHCl_3), **K63** ($c = 0,1 \text{ mmol/l}$, CHCl_3), **K68** ($c = 0,2 \text{ mmol/l}$, CHCl_3) und **K70** ($c = 0,4 \text{ mmol/l}$, CHCl_3) ($d = 1 \text{ cm}$).

Zudem unterscheidet sich das UV/Vis-Spektrum von **K43** nur geringfügig von **K53**, das den gleichen Liganden beinhaltet, jedoch zwei Vinylgruppen am Siliciumatom aufweist. In Abbildung 55 sind nur sehr kleine Differenzen bei der Lage der Absorptionsmaxima zu erkennen (**K43**: 407, 346 und 251 nm; **K53**: 412, 345 und 261 nm). **K55** besitzt eine Phenylgruppe anstelle der Methylgruppe (**K53**) im Aminosäurerest, wodurch eine leichte bathochrome Verschiebung im UV/Vis-Spektrum zu beobachten ist.

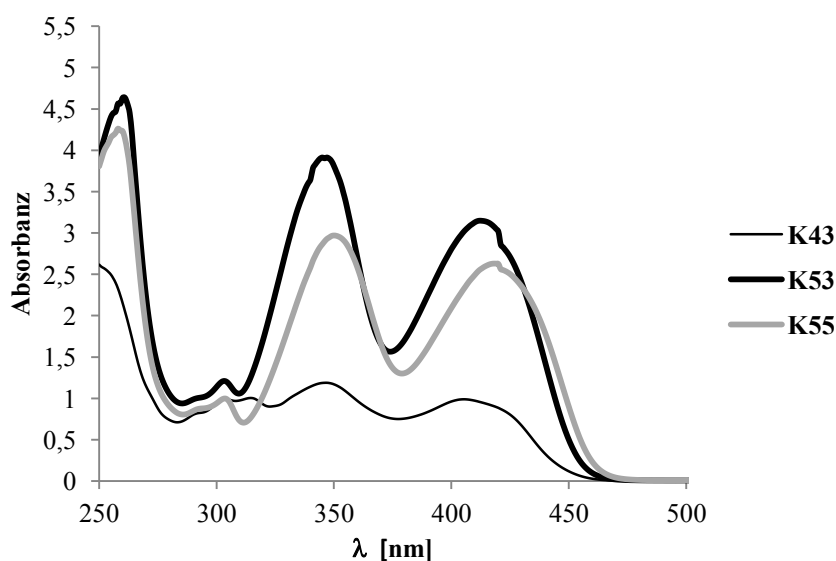


Abbildung 55: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **K43** ($c = 0,2 \text{ mmol/l}$, CHCl_3), **K53** ($c = 0,4 \text{ mmol/l}$, CHCl_3) und **K55** ($c = 0,4 \text{ mmol/l}$, CHCl_3),

Die hexakoordinierten Siliciumverbindungen **K59** und **K83**, die jeweils durch zwei Liganden vom Typ *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure koordiniert werden, weisen gegenüber der pentakoordinierten Verbindung **K43** eine leicht hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima oberhalb von 270 nm auf (Abbildung 56).

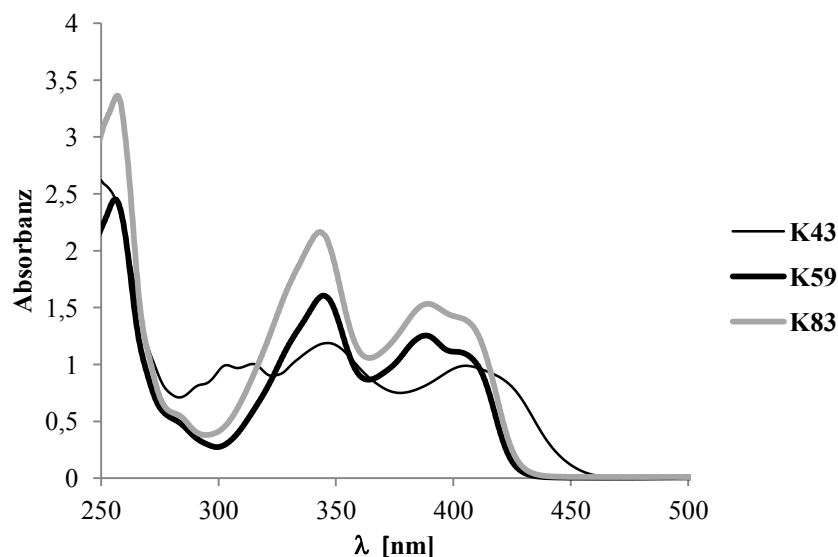


Abbildung 56: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **K43** ($c = 0,2 \text{ mmol/l}$, CHCl_3), **K59** ($c = 0,08 \text{ mmol/l}$, CHCl_3) und **K83** ($c = 0,08 \text{ mmol/l}$, CHCl_3),

3.4 Quantenchemische Berechnungen

3.4.1 Verwendete quantenchemische Methoden

Chemische und physikalische Eigenschaften von Verbindungen werden durch die Elektronenverteilung bestimmt. Aufbauend auf der Quantenmechanik und insbesondere der *Schrödinger*-Gleichung kann man diese Eigenschaften berechnen. Dabei muss zwischen *ab initio*-, semiempirischen und Dichtefunktionaltheorie-Methoden unterschieden werden^[103]. *Ab initio*-Methoden verwenden ausschließlich Naturkonstanten um eine Annäherung an die exakte Lösung der *Schrödinger*-Gleichung zu erreichen, wohingegen bei semiempirischen Methoden experimentell gewonnene Daten mit eingebunden werden. DFT-Methoden können vergleichbare Ergebnisse wie *ab initio*-Rechnungen bei geringerem Rechenaufwand liefern, da Effekte der Elektronenkorrelation durch empirisch ermittelte Funktionen berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit wurden die quantenchemischen Rechnungen mit einer Dichtefunktionalmethode durchgeführt (siehe Kapitel 5.2). Die Energie eines molekularen Systems wird dabei als Funktional der Elektronendichte dargestellt. Die Dichtefunktionalmethoden verwenden verschiedene Näherungen. Bekannte DFT-Methoden sind u. a. die Hybridmethoden B3LYP^[104] und B3PW91^[105], wobei die gradientenkorrigierten Austauschfunktionale durch *A. D. Becke* (B) und die gradientenkorrigierten Korrelationsfunktionale durch *C. Lee, W. Yang* und *R. G. Parr* (LYP) bzw. *J. P. Perdew* und *Y. Wang* (PW) aufgestellt wurden. Bei den quantenchemischen Rechnungen werden die Molekülorbitale durch eine Linearkombination von Atomorbitalen ausgedrückt. Diese Atomorbitale können durch Basisfunktionen dargestellt werden. Für die Rechnungen an den Siliciumkomplexen wurde der Basissatz 6-311+G(2d,p) verwendet. Dabei werden die inneren Elektronenschalen durch eine kontrahierte Gaußfunktion beschrieben, die eine Linearkombination aus sechs primitiven Gaußfunktionen darstellt. Die Valenzschale wird durch eine zusammengezogene, eine mittlere und eine ausgedehnte Gaußfunktion dargestellt. Die zusammengezogene Funktion ist eine Linearkombination aus drei primitiven Gaußfunktionen, die beiden anderen Funktionen werden jeweils durch eine primitive Gaußfunktion erfasst. Zudem wird durch die Bezeichnung „+“ die Verwendung von stärker ausgedehnten (diffusen) Funktionen angezeigt. Mit (2d,p) wird der Einsatz von Polarisationsfunktionen für alle Atome ausgedrückt. Die Polarisierung der Wasserstoffatome wird durch p-Orbitale erreicht, bei schwereren Elementen durch d-Orbitale. Für die Berechnungen an den Zinnkomplexen wurde der Basissatz DGDZVP^[106] verwendet. *A. G. Yurieva et. al* zeigten bei ihren Untersuchungen zu iodhaltigen Verbindungen, dass die Verwendung dieses Basissatzes zu sehr guten Übereinstimmungen der Ergebnisse aus quantenchemischen Berechnungen mit experimentell ermittelten strukturellen und optischen Eigenschaften führte^[107]. Zudem wurden Eigenschaften von Zinnverbindungen mit dem Basissatz DGDZVP berechnet, wobei die Vergleiche mit experimentell ermittelten Werten ebenfalls gute Übereinstimmungen lieferten^[108].

Als Ergebnis der quantenchemischen Berechnungen erhält man die Energie und die Elektronendichtematrix des untersuchten Systems. Eine Analyse der berechneten Elektronendichte kann über die Methode der Natürlichen Bindungsorbitale (NBO-Analyse)^[109] durchgeführt werden. Die Einelektronendichte-Matrix wird genutzt,

um die Gestalt der Atomorbitale im Molekülsystem zu beschreiben und die Bindungen zwischen Atomen aus der Elektronendichte herzuleiten^[110]. Dabei erfolgt eine Umwandlung einer gegebenen Wellenfunktion in eine lokalisierte Form, was den Bindungsstrichen und freien Elektronenpaaren in der *Lewis*-Schreibweise der Verbindungen entspricht. Bei den natürlichen Bindungsorbitalen unterscheidet man *Lewis*- und *Non-Lewis*-Orbitale, welche aus folgenden Orbitalen bestehen^[111]:

- *Lewis*-Orbitale:

- one-center core orbital (CR) \triangleq innere Elektronen eines Atoms
- valence lone pair orbital (LP) \triangleq freie Elektronenpaare eines Atoms
- two-center bond orbital (BD) \triangleq Bindungsorbital zwischen zwei Atomen

- *Non-Lewis*-Orbitale:

- unoccupied valence nonbonding orbital (LP*) \triangleq unbesetztes nichtbindendes Orbital an einem Atom
- extra-valence-shell Rydberg orbital (RY*) \triangleq unbesetztes Atomorbital außerhalb der normalen Valenzschale des Atoms
- valence antibond orbital (BD*) \triangleq antibindendes Bindungsorbital

Ein weiteres Anwendungsfeld quantenchemischer Berechnungen ist die Ermittlung von magnetischen Eigenschaften. Die NMR-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment von Atomkernen, die sich in einem statischen Magnetfeld befinden, mit einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld. Die Berechnung der chemischen Verschiebung eines Atomkerns kann durch den nachstehenden Zusammenhang erfolgen, wobei δ den chemischen Verschiebungstensor, E die Einheitsmatrix, σ den chemischen Abschirmungstensor und σ_{iso} den isotropen Wert des chemischen Abschirmungstensors der Standard-Referenz im NMR-Experiment darstellt^[112]:

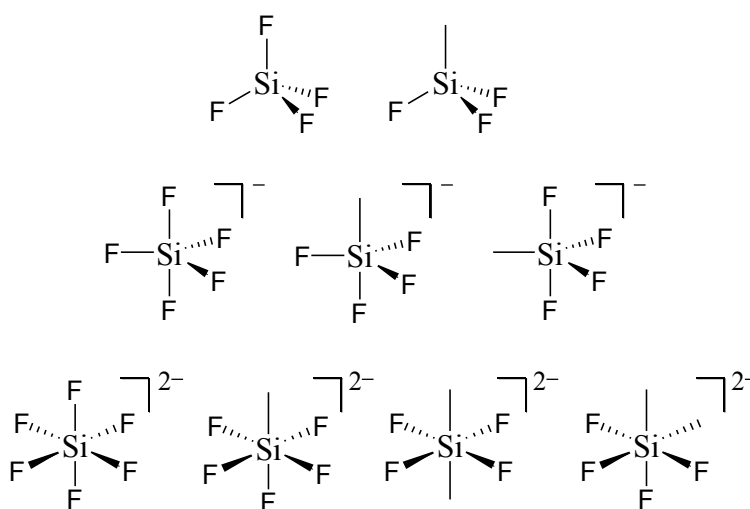
$$\delta = E\sigma_{\text{iso}} - \sigma$$

Im Festkörper kann der chemische Abschirmungstensor durch ein Hauptachsensystem dargestellt werden, in dem nur die Diagonalelemente σ_{11} , σ_{22} und σ_{33} erscheinen, wobei σ_{33} die geringste Resonanzfrequenz mit der stärksten Abschirmung und σ_{11} die höchste Resonanzfrequenz mit der geringsten Abschirmung ist ($\sigma_{33} \geq \sigma_{22} \geq \sigma_{11}$)^[113]. Bei der Berechnung des Abschirmungstensors tritt das Problem der Abhängigkeit der Größen vom Eichursprung des Magnetfeldes (*gauge origin*) auf. Die exakte Lösung der *Schrödinger*-Gleichung, die dieses

Problem eliminieren würde, verursacht aber einen enormen Rechenaufwand und ist in der Praxis nicht realisierbar.^[114] Ein Lösungsansatz zur Minimierung der Eichvarianz ist die Verwendung der GIAO-Methode, wobei jedes Atomorbital seinen eigenen lokalen Eichursprung an seinem Kernort hat^[115].

3.4.2 Berechnungen an einfachen Modellverbindungen vier-, fünf- und sechsfachkoordinierter Siliciumverbindungen

Die Berechnungen erfolgten allesamt mit dem Programm Gaussian 03^[116] bzw. Gaussian 09^[117]. Die Auffindung einer geeigneten Methode und eines Basissatzes wird in Kapitel 5.2 beschrieben. Es wurden einfache Modellverbindungen verwendet, um den Einfluss der Koordinationsgeometrie auf die Orientierung der Tensorkomponenten in den ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren zu untersuchen. Dabei handelt es sich um die in Schema 42 dargestellten tetra-, penta- und hexakoordinierten Siliciumverbindungen.



Schema 42

Nach erfolgreicher Geometrieoptimierung der jeweiligen Struktur mittels B3PW91/6-311+G(2d,p) erfolgte zusätzlich eine Frequenzberechnung. Sofern dabei ausschließlich positive Schwingungsfrequenzen auftreten, handelt es sich um ein lokales Minimum. Lokale Minima auf der Energiehyperfläche sind für die hier angestrebten Berechnungen geeignet.

Durch den Einsatz der NBO-Analyse^[118] konnten die Hauptkomponenten des Tensors für die chemische Abschirmung des Siliciumatoms ermittelt werden. An

dieser Stelle soll die Auswertung für SiF_4 detailliert erfolgen. *W. Makulski* führte bereits Messungen mit gasförmigem SiF_4 durch und ermittelte den experimentellen Wert der chemischen Abschirmung des ^{29}Si -Atomes von 488 ppm^[119]. Der berechnete Wert von 446 ppm weist eine relativ große Abweichung vom Messwert auf. Tabelle 32 gibt die wichtigsten Anteile der einzelnen Hauptkomponenten und die isotropen Werte wieder, wobei die positiven Werte eine Abschirmung bzw. negative Werte eine Entschirmung des Siliciumatoms anzeigen.

Tabelle 32: Die wichtigsten Anteile der Hauptkomponenten und der isotrope Wert des Tensors der chemischen Abschirmung [ppm] für das Siliciumatom in SiF_4 sowie der Hybridisierungszustand der beteiligten Atome. Die Summe der jeweiligen Anteile [ppm] bezieht sich auf die Gesamtheit der Anteile, nicht nur auf die hier aufgelisteten. Die Bezeichnung der Atome bezieht sich auf die Log-Datei der NBO-Berechnung.

NBO	Hybridisierung	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	σ_{iso}
Si1-F2	Si: sp^3 , F: sp^2	-6,68	-85,21	-88,97	-60,29
Si1-F3	Si: sp^3 , F: sp^2	-91,86	-87	-2,01	-60,29
Si1-F4	Si: sp^3 , F: sp^2	-87,12	-31,78	-61,96	-60,29
Si1-F5	Si: sp^3 , F: sp^2	-55,49	-37,16	-88,22	-60,29
Si1(CR) ^{a)}	1s	495,78	495,78	495,78	495,78
Si1(CR)	2s	78,54	78,54	78,54	78,54
Si1(CR)	$2p_x$	36,79	32,43	38,19	35,8
Si1(CR)	$2p_y$	29,34	47,59	30,47	35,8
Si1(CR)	$2p_z$	41,27	27,39	38,74	35,8
Summe		446,38	446,38	446,39	446,38

a) „CR“ steht für den englischen Begriff core und wird für die Bezeichnung der s- und p-Atomorbitale von Si mit aufgeführt.

Die Si-F-Bindungorbitale wirken entschirmend auf die Elektronendichte am Siliciumatom. Hingegen schirmen die inneren Orbitale 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ das Si-Atom ab. Dabei wird die größte Abschirmung durch das kernnächste Orbital (1s) mit 496 ppm ausgeübt.

Für die weiteren Verbindungen werden die Ergebnisse der NBO-Analyse (Werte der chemischen Abschirmung) im Anhang (Kapitel 6.4) aufgeführt. Die jeweilige räumliche Anordnung der Tensorkomponenten des Siliciumatoms der tetrakoordinierten Siliciumverbindungen kann in Abbildung 57 betrachtet werden.

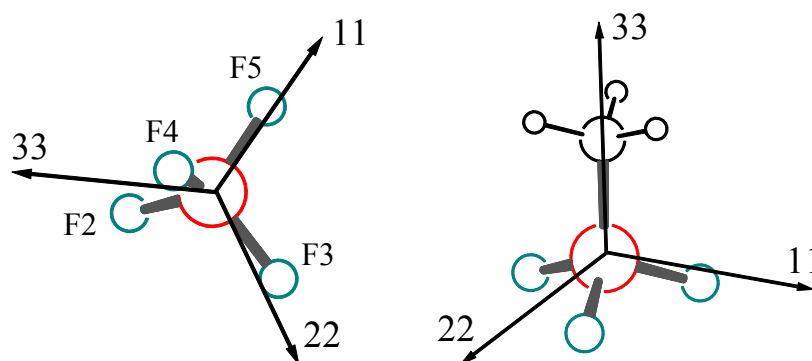


Abbildung 57: Räumliche Anordnung der Tensorkomponenten in SiF_4 (links) und SiMeF_3 (rechts, Beschriftung nach *Herzfeld-Berger*).

Aufgrund der kugelsymmetrischen Gestalt von SiF_4 (Symmetriegruppe T_d) macht die räumliche Orientierung der drei Tensorkomponenten, welche die gleiche chemische Abschirmung von 446 ppm aufweisen, keinen Unterschied aus. Hingegen besitzt die mit 33 bezeichnete Achse in SiMeF_3 die höchste Abschirmung (443 ppm), 11 und 22 sind mit je 359 ppm gleich groß. Die größte Entschirmung wird durch die Si-F- ($\sigma_{\text{iso}} = -56$ ppm) und Si-C-Bindungen ($\sigma_{\text{iso}} = -123$ ppm) verursacht. Der axiale Kohlenstoffsubstituent wirkt stark entschirmend in Richtung 11 und 22 (jeweils -189 ppm).

Die räumliche Anordnung der Tensorkomponenten der pentakoordinierten Siliciumkomplexe wird in Abbildung 58 dargestellt.

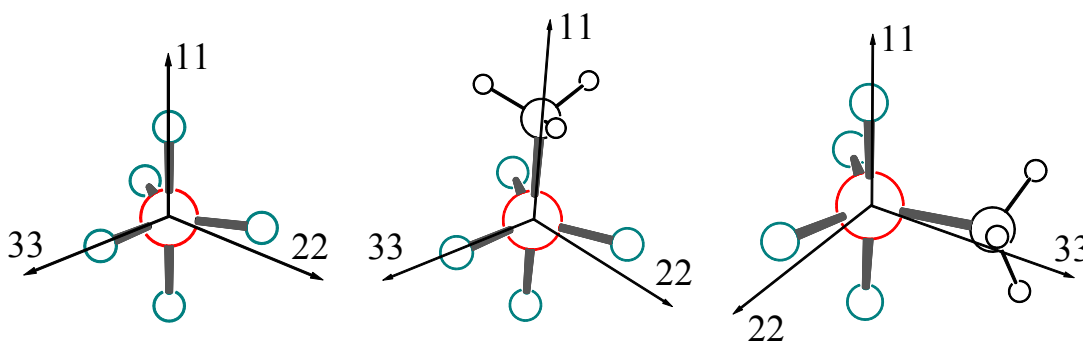


Abbildung 58: Räumliche Anordnung der Tensorkomponenten in $[\text{SiF}_5]^-$ (links) und $[\text{SiMeF}_4]^-$ (Mitte: CH_3 auf axialer Position, rechts: CH_3 auf äquatorialer Position).

Die trigonale Bipyramide $[\text{SiF}_5]^-$ weist in der Äquatorialebene die höchste Abschirmung auf ($\sigma_{11} = 431$ ppm, $\sigma_{22} = \sigma_{33} = 500$ ppm). Durch Einführung einer Methylgruppe in axialer Position erfolgt auch in Richtung 22 und 33 eine Entschirmung. Dadurch wird eine Annäherung der Abschirmungen aller drei Richtungen ($\sigma_{11} = 427$ ppm, $\sigma_{22} = \sigma_{33} = 460$ ppm) erhalten. Wenn sich der Kohlenstoffsubstituent in äquatorialer Position befindet, kann dessen entschirmender

Einfluss in Richtung 11 und 22 beobachtet werden, wodurch δ_{11} eine noch geringere Abschirmung (350 ppm) als in der Stammverbindung aufweist. Die räumliche Anordnung der Tensorkomponenten in den sechsfachkoordinierten Komplexen wird in Abbildung 59 wiedergegeben. Die Tensorhauptkomponenten des Siliciumatoms in der hexakoordinierten Verbindung $[\text{SiF}_6]^{2-}$ liegen bei 517 ppm. Die Si-F-Bindungen entschirmen jeweils die senkrecht zur Bindung befindlichen Tensorkomponenten.

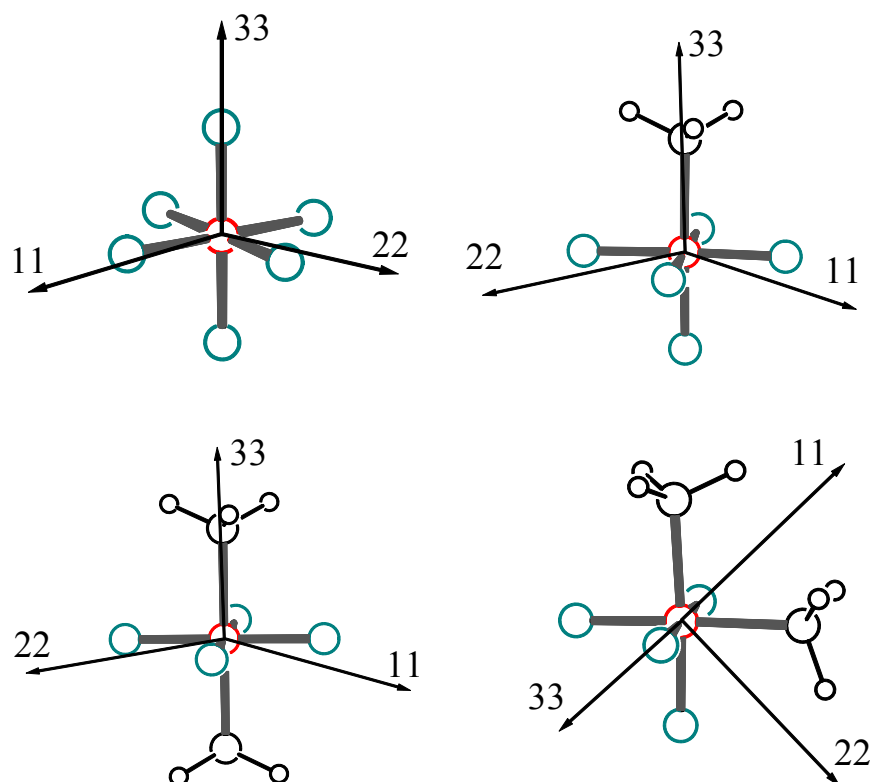


Abbildung 59: Räumliche Anordnung der Tensorkomponenten in $[\text{SiF}_6]^{2-}$ (oben links), $[\text{SiMeF}_5]^{2-}$ (oben rechts) und $[\text{SiMe}_2\text{F}_4]^{2-}$ (unten links: *trans*-Stellung der Methylgruppen, unten rechts: *cis*-Stellung der Methylgruppen).

Mit der Einführung einer Methylgruppe entschirmen die Bindungen zu den axial befindlichen Substituenten F5 und C7 die Tensorkomponenten σ_{11} und σ_{22} (Si-F5: -30 ppm, Si-C7: -61 ppm). Demgegenüber entschirmen die vier äquatorial liegenden Fluoratome in Richtung 33 ($\sigma_{33} = -35$ ppm) weniger stark als das Kohlenstoffatom ($\sigma_{33} = 4$ ppm). Bei der Verbindung $[\text{SiMe}_2\text{F}_4]^{2-}$, in der sich die Methylgruppen in *trans*-Stellung befinden, entschirmen die vier Fluoratome in der Äquatorialebene ebenfalls σ_{33} (-32 ppm), jedoch weisen diese Bindungen Abschirmungseffekte in Richtung 11 und 22 auf (Werte von +8 bis +11 ppm). Die Entschirmung von σ_{11} und σ_{22} kann durch Si-C6 und Si-C10 beobachtet werden (jeweils -41 ppm). Der

hexakoordinierter Komplex mit den in *cis*-Stellung befindlichen Methylgruppen weist die stärksten Entschirmungen der Tensorhauptkomponenten durch die beiden Si-C-Bindungen auf. Die Si-F-Bindungen Si-F2 und Si-F4 entshirmen je die zur Bindung orthogonal stehenden Komponenten ($\sigma_{11} = -11$ ppm und $\sigma_{22} = -17$ ppm). Bei den Bindungen Si-F3 und Si-F13 kann eine Entschirmung in alle drei Richtungen ausgemacht werden.

Der Einfluss weiterer Liganden sollte an der Verbindung SiH_3R tiefergehend untersucht werden, wobei es sich bei dem Rest um die Gruppen CH_3 , OH , NH_2 , Cl , Br , SH bzw. PH_2 handelt. In Kapitel 6.4 können die wichtigsten Anteile der einzelnen Hauptkomponenten des Tensors der chemischen Abschirmung für das Siliciumatom betrachtet werden. Dabei kann man eine generelle Entschirmung durch die Si-R-Bindung in Richtung 11 und 22 beobachten. In Abbildung 60 werden die räumlichen Anordnungen der Tensorhauptkomponenten dargestellt, wobei die stärkste Abschirmung in allen Fällen in Richtung des Substituenten auftritt.

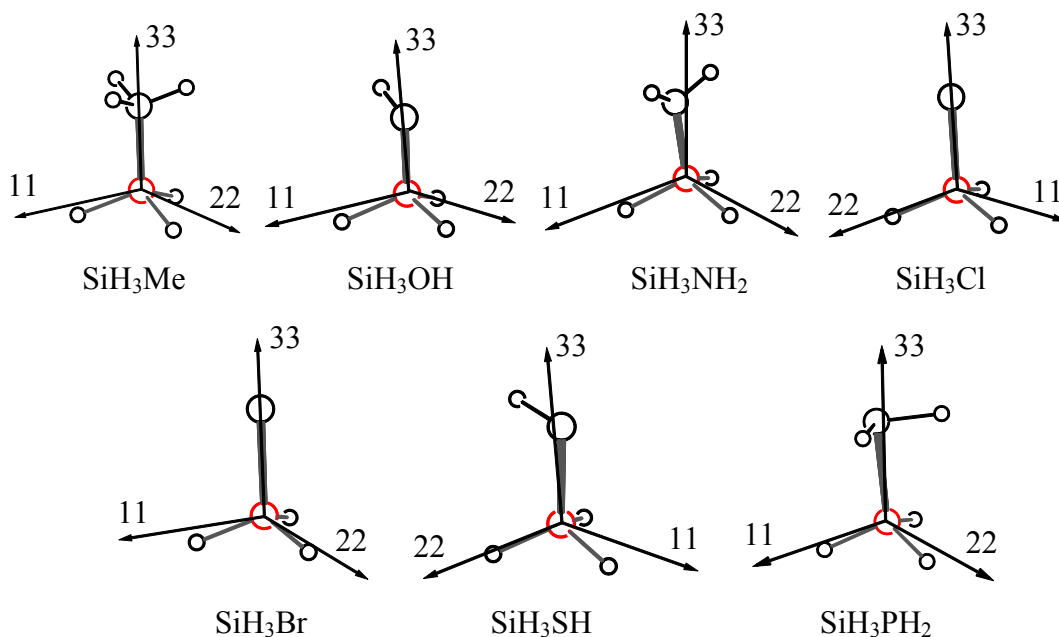


Abbildung 60: Räumliche Anordnung der Tensorkomponenten in SiH_3R .

Bezogen auf den isotropen Wert der chemischen Abschirmung der Bindung Si-R ($\sigma_{\text{iso}}(\text{Si-R})$) ergibt sich der in Schema 43 dargestellte Zusammenhang, wobei die entschirmende Wirkung der Substituenten von links nach rechts zunimmt.

	$\text{OH} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{NH}_2 < \text{SH} < \text{PH}_2 < \text{CH}_3$						
$\sigma_{\text{iso}}(\text{Si-R})$	-47	-51	-53	-59	-61	-71	-72

Schema 43

Mit Hilfe des isotropen Wertes des Tensors der chemischen Verschiebung für das Siliciumatom in TMS konnten die relativen chemischen Verschiebungen für δ_{11} , δ_{22} und δ_{33} ausgerechnet werden (Tabelle 33).

Tabelle 33: Berechnete Tensorhauptkomponenten δ_{11} , δ_{22} und δ_{33} der Verbindungen SiH_3R bezogen auf Tetramethylsilan [ppm].

Verbindung	δ_{11}	δ_{22}	δ_{33}
SiH_3Me	48,04	48,06	114,36
SiH_3OH	-12,02	-3,69	117,94
SiH_3NH_2	10,90	28,23	122,36
SiH_3Cl	1,12	1,17	96,90
SiH_3Br	3,40	3,43	96,82
SiH_3SH	5,88	51,89	104,26
SiH_3PH_2	50,20	71,50	107,18

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Substitution von Fluoratomen durch Methylgruppen in allen Modellverbindungen der Fluormethylsilane eine stärkere Entschirmung durch die Kohlenstoffatome festgestellt wurde. Die Bindungorbitale bewirken immer eine Entschirmung senkrecht zur Bindungsachse. In einigen Fällen tritt auch eine Entschirmung durch freie Elektronenpaare am Fluor ($[\text{SiMeF}_4]_{\text{äq}}^-$) oder durch teilweise besetzte antibindende Orbitale ($[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{SiMeF}_5]^{2-}$, $[\text{SiMe}_2\text{F}_4]_{\text{trans}}^{2-}$) auf.

Die Koordinationsgeometrie der Siliciumkomplexe bedingt bestimmte Gesetzmäßigkeiten bei der Orientierung der Tensorkomponenten. So wird in den vierfachkoordinierten Komplexen H_3SiR die größte Abschirmung (ausgezeichnete Achse 33) in Richtung der Si-R-Bindung erreicht. Bei den untersuchten fünffachkoordinierten Komplexen wird die höchste Abschirmung in der Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide beobachtet. Die Verbindungen $[\text{SiMeF}_5]^{2-}$ und $[\text{SiMe}_2\text{F}_4]_{\text{trans}}^{2-}$ zeigen die größten Abschirmungen in Richtung der Si-C-Bindungen, wohingegen bei *cis*-Stellung der Methylgruppen die höchste Abschirmung senkrecht zu beiden Si-C-Bindungen beobachtet wird.

3.4.3 Analyse der ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -NMR-Tensorkomponenten an ausgewählten Komplexverbindungen

Für einen Großteil der Verbindungen konnten ^{29}Si -CP/MAS-Rotationsseitenbandenspektren aufgenommen werden. Die Aufnahmen der Spektren erfolgten bei verschiedenen Rotationsfrequenzen, um den isotropen Verschiebungswert zu bestimmen, da sich dieser Wert bei verschiedenen Frequenzen nicht ändert. Hingegen nimmt die Anzahl der Rotationsseitenbanden mit steigender Frequenz ab und bei einer genügend großen Rotationsgeschwindigkeit wird die Anisotropie der chemischen Verschiebung vollständig ausgemittelt und im Spektrum wird ausschließlich die isotrope chemische Verschiebung angezeigt. Aus den Rotationsseitenbanden des ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -CP/MAS-Spektrums können der isotrope Wert δ_{iso} , die drei Tensorhauptachsenwerte der chemischen Verschiebung δ_{11} , δ_{22} und δ_{33} , die Spanne Ω und die Schräge κ des Tensors ermittelt werden ^[113, 120]. In Abbildung 61 wird ein solches Spektrum beispielhaft dargestellt.

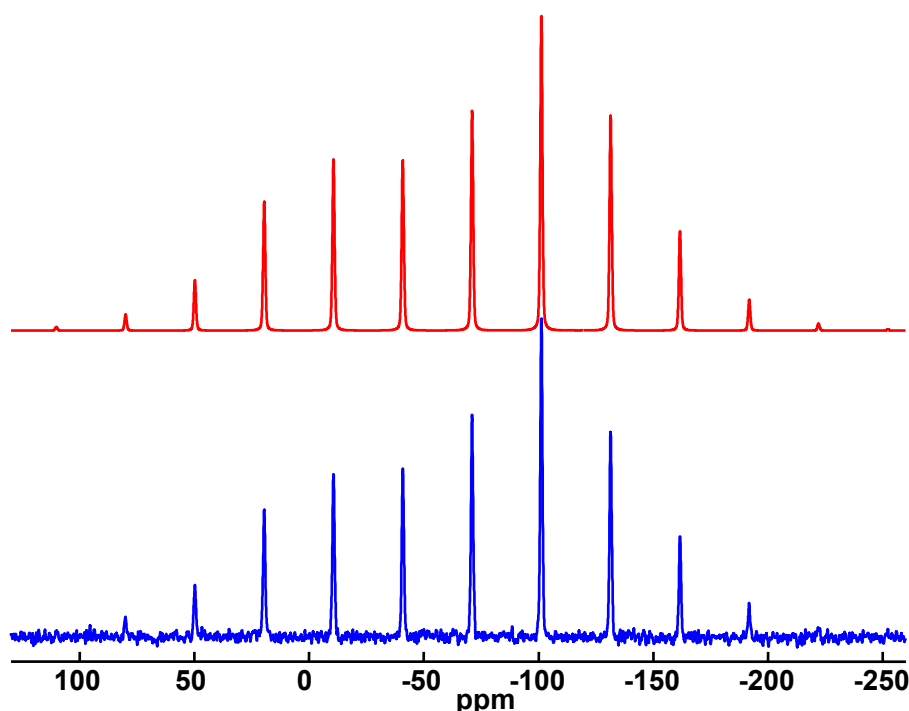
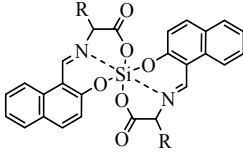
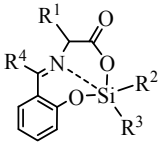


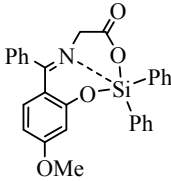
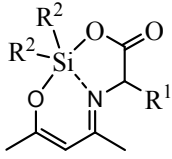
Abbildung 61: Darstellung des mit den Tensorhauptachsenwerten (Tabelle 34) berechneten (oben) und des aufgenommenen ^{29}Si -CP/MAS-Spektrums (unten) von **K41** bei einer Rotationsfrequenz von 2,4 kHz.

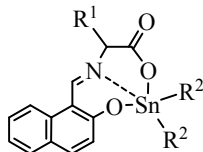
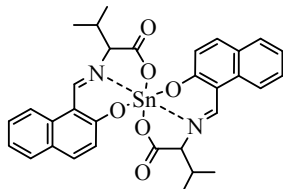
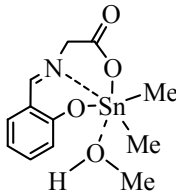
Neben der experimentellen Bestimmung wurden die Hauptachsenwerte des Tensors der chemischen Verschiebung der ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -Atome mittels der GIAO-Methode^[115] berechnet. Die Berechnung erfolgte auf Grundlage der Molekülgeometrien aus den Kristallstrukturen (die Strukturen wurden nicht nachoptimiert und Lösungsmittelmoleküle wurden nicht berücksichtigt), sofern diese vorhanden waren. Ein Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und berechneten Daten wird in Tabelle 34 gegeben. Für die Verbindungen **K49** und **K52** liegen keine röntgenkristallographischen Strukturanalysen vor, wodurch zunächst Optimierungs- bzw. Frequenzberechnungen mittels B3PW91/6-311+G(2d,p) durchgeführt wurden. Anschließend erfolgten die Berechnungen der NMR-Parameter auf Grundlage der optimierten Strukturen.

Tabelle 34: Experimentell ermittelte und berechnete Hauptachsenwerte des Tensors der chemischen Verschiebung (δ_{11} , δ_{22} , δ_{33}), Spanne (Anisotropie Ω^a), Schräge (κ^b) und isotrope Verschiebung (δ_{iso}) für verschiedene Silicium- und Zinnkomplexe.

<div style="text-align: center;"> <p>Verbindungsklasse</p> </div>							
Verbindung		δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]	Ω^a [ppm]	κ^b
K38* A	exp.	-66,2	66,5	-85,2	-179,9	246,4	-0,23
	B3LYP	-63,7	88,5	-88,4	-191,3	279,8	-0,26
	B3PW91	-59,6	90,5	-84,0	-185,4	275,9	-0,27
K38* B	exp.	-67,1	60,4	-79,4	-182,3	242,7	-0,15
	B3LYP	-65,6	82,2	-84,9	-194,2	276,4	-0,21
	B3PW91	-61,4	84,4	-80,3	-188,2	272,6	-0,21
K41	exp.	-71,1	59,5	-91,1	-181,5	241,0	-0,25
	B3LYP	-71,2	75,3	-92,8	-196,1	271,4	-0,24
	B3PW91	-66,9	77,5	-87,8	-190,2	267,7	-0,23
K43	exp.	-67,4	61,8	-83,2	-180,8	242,6	-0,2
	B3LYP	-66,1	79,8	-86,4	-191,6	271,4	-0,22
	B3PW91	-62,0	81,8	-82,1	-185,7	267,5	-0,23
K49	exp.	-68,2	63,6	-86,8	-181,5	245,1	-0,23
	B3LYP	-66,3	77,8	-80,1	-196,6	274,4	-0,15
	B3PW91	-62,0	80,1	-75,4	-190,5	270,6	-0,15
K51	exp.	-83,7	30,2	-103,9	-177,4	207,6	-0,29
	B3LYP	-85,2	40,0	-101,4	-194,2	234,2	-0,21
	B3PW91	-81,0	42,2	-96,5	-188,6	230,8	-0,20
K52	exp.	-82,5	24,7	-92,7	-179,4	204,1	-0,15
	B3LYP	-86,4	34,7	-99,1	-194,8	229,5	-0,17
	B3PW91	-82,2	36,8	-94,4	-188,9	225,7	-0,16
K53* A	exp.	-104,4	-22,2	-110,7	-180,4	158,2	-0,12
	B3LYP	-109,3	-20,1	-113,7	-194,0	173,9	-0,08
	B3PW91	-104,2	-17,1	-107,7	-187,8	170,7	-0,06
K53* B	exp.	-102,0	-13,4	-111,3	-181,3	167,9	-0,17
	B3LYP	-106,3	-4,3	-119,3	-195,3	191,0	-0,20
	B3PW91	-101,3	-1,3	-113,5	-189,1	187,8	-0,19
K55	exp.	-104,6	-19,4	-115,5	-178,7	159,3	-0,21
	B3LYP	-111,3	-19,9	-119,9	-194,2	174,3	-0,15
	B3PW91	-106,1	-16,8	-113,7	-187,9	171,1	-0,13

Verbindung		δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]	$\Omega^{\text{a)}}$ [ppm]	$\kappa^{\text{b)}}$
K56	exp.	-68,7	59,6	-92,7	-172,9	232,5	-0,31
	B3LYP	-65,2	87,0	-88,0	-194,8	281,8	-0,24
	B3PW91	-61,1	88,8	-83,6	-188,6	277,4	-0,24
K62* A	exp.	-69,1	61,6	-85,4	-183,5	245,1	-0,20
	B3LYP	-64,7	87,7	-84,6	-197,3	285,0	-0,21
	B3PW91	-60,5	89,4	-79,7	-191,4	280,8	-0,21
K62* B	B3LYP	-70,7	77,6	-90,6	-199,3	276,9	-0,22
	B3PW91	-66,4	79,6	-85,6	-193,2	272,8	-0,21
K63	exp.	-97,1	-0,8	-115,6	-175,0	174,2	-0,32
	B3LYP	-103,2	0,5	-121,0	-189,1	189,6	-0,28
	B3PW91	-98,9	2,6	-115,9	-183,4	186,0	-0,27
K68	exp.	-81,8 -82,9	-11,7 -8,9	-107,4 -108,2	-126,3 -131,6	114,6 122,7	-0,67 -0,62
	B3LYP	-86,6	-1,1	-124,6	-134,3	133,2	-0,86
	B3PW91	-82,4	4,1	-120,3	-131,0	135,1	-0,84
K70	exp.	-72,2	40,6	-76,9	-180,4	221,0	-0,06
	B3LYP	-70,7	54,0	-73,1	-192,8	246,8	-0,03
	B3PW91	-66,9	55,3	-68,7	-187,3	242,6	-0,02
<div style="text-align: center;">  <p>Verbindungsklasse</p> </div>							
Verbindung		δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]	$\Omega^{\text{a)}}$ [ppm]	$\kappa^{\text{b)}}$
K59	exp.	-178,6	-167,8	-183,5	-184,5	16,7	-0,88
	B3LYP	-187,3	-176,2	-189,3	-196,4	20,2	-0,30
	B3PW91	-181,2	-169,5	-183,7	-190,5	21,0	-0,36
K83	exp.	-180,3	-170,0	-185,3	-185,7	15,7	-0,96
	B3LYP	-192,7	-179,2	-197,4	-201,6	22,4	-0,63
	B3PW91	-186,5	-172,3	-191,7	-195,4	23,1	-0,68
<div style="text-align: center;">  <p>Verbindungsklasse</p> </div>							
Verbindung		δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]	$\Omega^{\text{a)}}$ [ppm]	$\kappa^{\text{b)}}$
K18* A	exp.	-94,5	16,2	-119,0	-180,8	197,0	-0,37
	B3LYP	-102,1	8,5	-124,8	-190,0	198,5	-0,34
	B3PW91	-97,6	10,9	-119,9	-183,9	194,8	-0,34
K18* B	exp.	-97,2	0,4	-115,2	-176,7	177,1	-0,30
	B3LYP	-101,9	0,8	-119,6	-186,7	187,5	-0,28
	B3PW91	-97,5	3,0	-114,7	-180,8	183,8	-0,28

<div style="text-align: center;">  <p>Verbindung</p> </div>							
Verbindung		δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]	$\Omega^{\text{a)}}$ [ppm]	$\kappa^{\text{b)}}$
K33	exp.	-99,4	-1,9	-118,8	-177,4	175,5	-0,33
	B3LYP	-104,6	1,0	-125,4	-189,2	190,2	-0,33
	B3PW91	-99,8	3,9	-120,0	-183,3	187,2	-0,32
<div style="text-align: center;">  <p>Verbindungsklasse</p> </div>							
Verbindung		δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]	$\Omega^{\text{a)}}$ [ppm]	$\kappa^{\text{b)}}$
K84* A	exp.	-64,4	62,8	-81,5	-174,5	237,3	-0,22
	B3LYP	-62,6	85,9	-88,4	-185,3	271,2	-0,29
	B3PW91	-58,5	87,8	-83,8	-179,5	267,3	-0,28
K84* B	exp.	-67,8	58,0	-94,6	-166,7	224,7	-0,36
	B3LYP	-65,5	83,1	-90,6	-189,0	272,1	-0,28
	B3PW91	-61,3	85,1	-85,9	-183,1	268,2	-0,28
K87* A	exp.	-66,8	62,8	-98,1	-165,0	227,8	-0,41
	B3LYP	-63,8	84,4	-86,1	-189,7	274,1	-0,24
	B3PW91	-59,8	86,0	-81,6	-183,7	269,7	-0,24
K87* B	B3LYP	-63,0	86,5	-86,3	-189,1	275,6	-0,25
	B3PW91	-58,9	88,0	-81,8	-183,0	271,0	-0,25
K88	exp.	-96,4	5,5	-124,7	-169,9	175,4	-0,48
	B3LYP	-101,3	9,2	-129,6	-183,6	192,8	-0,44
	B3PW91	-97,2	10,9	-124,6	-177,8	188,7	-0,44
K89	exp.	-101,1	-9,6	-123,4	-170,3	160,7	-0,42
	B3LYP	-105,3	-5,0	-129,9	-181,1	176,1	-0,42
	B3PW91	-100,7	-2,6	-124,4	-175,0	172,4	-0,41
K92	exp.	-68,3	58,7	-92,0	-171,7	230,4	-0,31
	B3LYP	-66,8	78,5	-92,9	-186,1	264,6	-0,30
	B3PW91	-62,8	80,3	-88,4	-180,2	260,5	-0,29
K93	exp.	-68,8	59,4	-93,4	-171,7	231,1	-0,32
	B3LYP	-68,6	78,3	-94,4	-189,8	268,1	-0,29
	B3PW91	-64,5	80,3	-89,8	-183,9	264,2	-0,29
K94	exp.	-68,7	62,6	-90,9	-177,7	240,3	-0,28
	B3LYP	-66,3	80,2	-92,7	-186,3	266,5	-0,30
	B3PW91	-62,2	82,0	-88,2	-180,5	262,5	-0,30
K95	exp.	-66,4	65,6	-89,5	-175,2	240,8	-0,29
	B3LYP	-64,6	83,1	-86,1	-190,7	273,8	-0,24
	B3PW91	-60,4	85,0	-81,5	-184,7	269,7	-0,23

<div style="text-align: center;">  <p>Verbindungsklasse</p> </div>							
Verbindung		δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]	$\Omega^{\text{a)}}$ [ppm]	$\kappa^{\text{b)}}$
K76_P3₂	exp.	-168,4	227,0	35,6	-767,7	994,7	0,62
	B3LYP	-66,5	313,4	63,7	-576,7	890,1	0,44
	B3PW91	-57,1	318,9	81,4	-571,4	890,3	0,47
K77	exp.	-195,2	180,5	-8,2	-758,0	938,5	0,60
	B3LYP	-85,9	309,2	19,2	-586,0	895,2	0,35
	B3PW91	-80,9	308,4	31,0	-582,0	890,4	0,38
<div style="text-align: center;">  <p>Verbindung</p> </div>							
Verbindung		δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]	$\Omega^{\text{a)}}$ [ppm]	$\kappa^{\text{b)}}$
K78	exp.	-569,9	-515,6	-546,2	-648,0	132,4	0,54
		-577,3	-534,7	-552,7	-644,5	109,8	0,67
	B3LYP	-525,3	-436,3	-521,6	-618,1	181,8	0,06
	B3PW91	-514,0	-429,2	-506,7	-606,1	176,9	0,12
<div style="text-align: center;">  <p>Verbindung</p> </div>							
Verbindung		δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]	$\Omega^{\text{a)}}$ [ppm]	$\kappa^{\text{b)}}$
K24	exp.	-297,7	190,6	-36,0	-1047,6	1238,2	0,63
	B3LYP	-203,7	205,7	-61,1	-755,8	961,5	0,44
	B3PW91	-191,2	215,3	-40,3	-748,7	964,0	0,47

* Die Verbindungen beinhalten zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

a) Spanne: $\Omega = \delta_{11} - \delta_{33}$

b) Schräge: $\kappa = 3(\delta_{22} - \delta_{\text{iso}})/\Omega$

Aus Tabelle 34 geht hervor, dass die Anzahl der kristallographisch unabhängigen Moleküle (in der asymmetrischen Einheit) bei dem Zinnkomplex **K78** und bei den Siliciumkomplexen **K68**, **K62** und **K87** aus den FK-NMR-Messungen bzw. aus den röntgenkristallographischen Untersuchungen nicht übereinstimmt. So treten bei **K78** und **K68** zwei Signale im FK-NMR-Spektrum auf, obwohl bei der

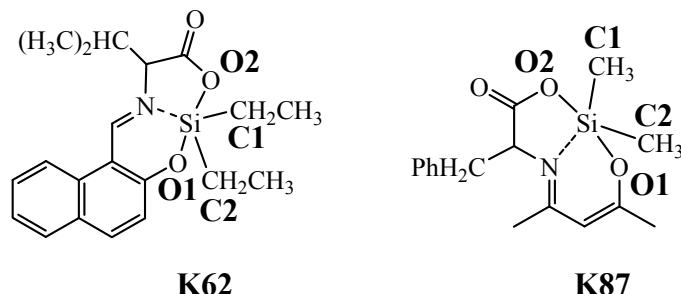
Röntgenkristallstrukturanalyse jeweils nur ein kristallographisch unabhängiges Molekül auftrat. Die Durchführung der jeweiligen Röntgenkristallstrukturanalyse erfolgte an einem einzelnen Kristall. Hingegen wird zur Aufnahme der FK-NMR-Spektren eine relativ große Menge (ca. 0,1 g) an Kristallen bzw. Feststoff abgefüllt. Daher besteht die Möglichkeit, dass verschiedene Modifikationen der Moleküle im Feststoff auskristallisieren und folglich mehrere Signale im Festkörperspektrum erhalten werden. Bei **K62** bzw. **K87** tritt jedoch nur ein Signal im ^{29}Si -FK-NMR-Spektrum auf, obwohl die Molekülstrukturen jeweils zwei Signale (aufgrund der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle) erwarten ließen. Die Berechnungen für **K62** zeigen ebenfalls größere Unterschiede beim Vergleich der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle. Das NMR-Experiment wird bei Raumtemperatur durchgeführt, die Kristallstrukturanalysen indessen bei tiefen Temperaturen (hier: $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Daher könnte es sein, dass die Kristallstruktur in einer Tieftemperaturform vorliegt. Bei Raumtemperatur hingegen könnte eine Hochtemperaturform vorliegen, die nur ein kristallographisch unabhängiges Molekül enthält. Solche Ordnung-Unordnungs-Fehlorderungen wurden an anderen Molekülen in dieser Arbeit beobachtet*. Dagegen ergeben sich für die Berechnungen von **K87** für Molekül A und Molekül B nahezu identische Werte, wodurch eine hohe Wahrscheinlichkeit besteht, dass die Positionen der Signale dieser beiden Moleküle nicht unterscheidbar sind ($\Delta\delta$ zu klein).

Wie aus Tabelle 35 ersichtlich wird, zeigt der Vergleich der Moleküle in **K62**, dass sich die Bindungslängen im Koordinationspolyeder des Siliciumatoms nur in der Si-O1-Bindung signifikant unterscheiden. Der Vergleich der Bindungswinkel zeigt die größten Differenzen bei den Winkeln, die das Kohlenstoffatom der fehlgeordneten Ethylgruppe (C1) beinhalten. Alle weiteren Bindungswinkel im Koordinationspolyeder zeigen keine signifikanten Unterschiede. **K87** besitzt beim analogen Vergleich der Strukturparameter allein den Winkel N-Si-C1 mit einem signifikanten Unterschied. Die Packungsstruktur hängt somit relativ wenig von der direkten Siliciumumgebung ab. Die jeweils zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle, die zur Beschreibung der Struktur benötigt werden, können beispielsweise durch die Benzylreste ihre unterschiedliche Konformation erhalten. Die fast identischen chemischen Umgebungen der Siliciumatome in den Molekülen der

* Leider fiel die Diskrepanz zwischen NMR- und Röntgenexperiment erst beim Zusammenschreiben der Arbeit auf und muss deshalb vorerst so stehen bleiben.

asymmetrischen Einheit bewirken daher bei der ^{29}Si -FK-CP/MAS-Messung nur ein Signal im Spektrum.

Tabelle 35: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] im Koordinationspolyeder von **K62** und **K87**.



	K62		K87	
	Molekül A	Molekül B	Molekül A	Molekül B
Si-O1	1,806(4)	1,783(4)	1,827(2)	1,827(2)
Si-O2	1,842(4)	1,844(4)	1,832(2)	1,838(2)
Si-N	1,860(3)	1,858(3)	1,863(2)	1,861(2)
Si-C1	1,870(6)	1,881(5)	1,869(3)	1,869(3)
Si-C2	1,859(6)	1,863(6)	1,866(3)	1,863(2)
N-Si-O1	88,0(2)	88,8(2)	89,6(1)	89,6(1)
N-Si-O2	83,1(2)	82,5(2)	83,8(1)	84,0(1)
N-Si-C1	128,7(2)	127,5(2)	129,0(1)	128,2(1)
N-Si-C2	112,8(2)	112,4(2)	112,6(1)	113,0(1)
O1-Si-O2	169,1(2)	169,4(2)	170,8(1)	171,1(1)
O1-Si-C1	89,9(3)	91,7(2)	89,4(1)	89,3(1)
O1-Si-C2	97,4(3)	96,9(3)	94,7(1)	94,4(1)
O2-Si-C1	90,8(3)	89,0(2)	89,7(1)	89,9(1)
O2-Si-C2	91,8(3)	91,9(3)	93,7(1)	93,8(1)
C1-Si-C2	118,3(3)	119,6(3)	118,3(1)	118,7(1)

Die Werte der Schräge (κ) liegen bei den hexakoordinierten Siliciumverbindungen bei annähernd -1, wodurch ein axialsymmetrischer Verschiebungstensor ($\delta_{11} \neq \delta_{22} = \delta_{33}$) vorliegt. Alle weiteren gemessenen Siliciumkomplexe besitzen eine negative Schräge, da die Tensorhauptachsen der Richtungen 22 und 33 eine deutlich größere Abschirmung zeigen als in Richtung 11. Hingegen liegt bei den Zinnkomplexen δ_{22} näher an δ_{11} als an δ_{33} , wodurch positive Werte von κ zustande kommen. Bei den Siliciumkomplexen sind zwischen den experimentell ermittelten und berechneten Werten Unterschiede zu erkennen. Die größte Differenz zwischen den isotropen chemischen Verschiebungen δ_{iso} ist bei dem sechsfachkoordinierten Komplex **K83** (Naphthyl-Struktureinheit) mit 12,4 ppm zu finden, während die analogen Differenzen bei den restlichen Siliciumkomplexen unterhalb von 8 ppm

liegen. Die Zinnkomplexe weisen deutlich höhere Unterschiede bei δ_{iso} auf, so ist eine Differenz von 114,3 ppm bei **K77** sichtbar. Allerdings zeigen die Zinnverbindungen auch eine deutlich größere Spanne der chemischen Verschiebung von 900 – 1200 ppm. Damit ist trotz der großen Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten eine eindeutige Orientierung der Tensorkomponenten im Molekül möglich.

Ein Vergleich der Hauptachsenwerte bei den Siliciumkomplexen mit der Naphthyl-Struktureinheit zeigt eine relativ gute Übereinstimmung bei δ_{22} und δ_{33} , wohingegen die berechneten Werte von δ_{11} größere Abweichungen besitzen. Die räumliche Orientierung des Tensors der chemischen Verschiebung des Si-Atoms in **K41** ist in Abbildung 62 dargestellt.

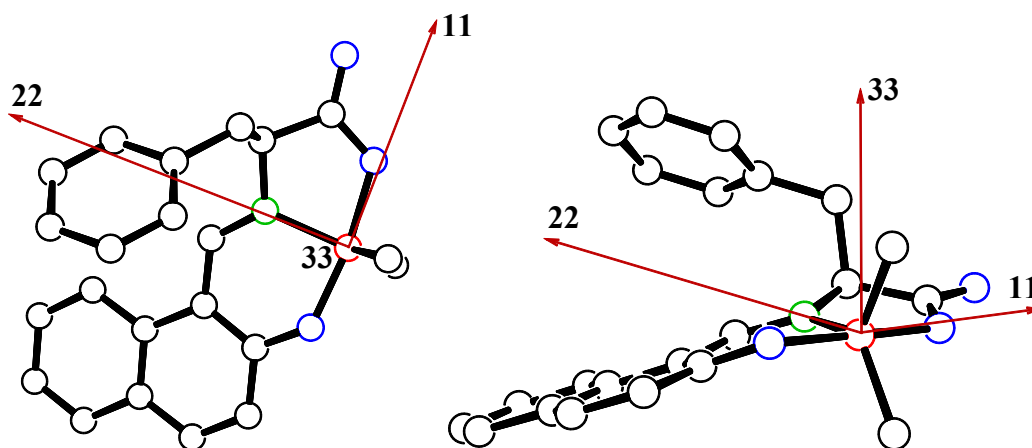


Abbildung 62: Räumliche Orientierung der Hauptachsen des ^{29}Si -NMR-Tensors von **K41** (links: Blick entlang der Achse 33, rechts: Blick senkrecht zur Achse 33, Wasserstoffatome nicht abgebildet, Beschriftung nach *Herzfeld-Berger*)*.

Die Hauptachsenwerte 11 und 22 verlaufen entlang der Bindungsachsen Si-O bzw. Si-N im Koordinationspolyeder, während der Hauptachsenwert 33 in der trigonalen Ebene, die von N-Si-C aufgespannt wird, verläuft. Die größte Abschirmung (δ_{33}) befindet sich in Richtung der C-Si-C-Bindungen und die geringste (δ_{11}) entlang der O-Si-O-Bindungen, was die Hauptachse der idealisierten trigonalen Bipyramide darstellt. Die beiden Hauptachsenwerte mit den höheren Abschirmungen liegen somit in der Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide. Die kovalent gebundenen Methylgruppen besitzen senkrecht zu den C-Si-C-Bindungen (also auf δ_{11} und δ_{22}) einen entschirmenden Einfluss auf das Siliciumatom, wohingegen der geringste

* Für die Abbildungen 62 – 68 wird eine einheitliche Farbkodierung verwendet: Si – rot, Sn – pink, C – schwarz, N – grün, O – blau, S – orange.

entschirmende Einfluss in der Äquatorialebene in Richtung der Si-C-Bindungen selbst ausgeübt wird. Dadurch wird die Anisotropie verstärkt, was Werte von bis zu 246,4 ppm (Ω , **K38**) zeigen. Die negative Schräge κ des Tensors wird dadurch erzeugt, dass zwischen δ_{22} und δ_{33} geringere Unterschiede vorliegen als zwischen δ_{11} und δ_{22} . **K63** besitzt im Vergleich zu den Komplexen **K38**, **K41**, **K43** und **K56** zwei Phenylgruppen anstelle von Methylgruppen am Siliciumatom. Diese Bindungen zu den Phenylgruppen besitzen einen stärkeren ionischen Charakter, wodurch eine höhere Abschirmung der Tensorhauptwerte zu beobachten ist, die senkrecht zu den Ph-Si-Ph-Bindungen stehen, also δ_{11} und δ_{22} . Durch die im Vergleich zur Methylgruppe elektronegativere Phenylgruppe werden die Bindungselektronen vom Siliciumatom stärker weggezogen, wodurch das Si-Atom stärker positiviert wird und somit die weiteren Bindungspartner näher am Zentralatom gebunden sind (Tabelle 36).

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] der Koordinationspolyeder von **K63**, **K38**, **K41**, **K43** und **K56**. Für **K38** werden die Werte der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit wiedergegeben.

	K63	K38	K41	K43	K56
Si-O(Naphthyl)	1,769(1)	1,794(1), 1,784(1)	1,789(1)	1,789(1)	1,804(1)
Si-O(Carboxyl)	1,835(1)	1,861(1), 1,879(1)	1,849(1)	1,859(1)	1,853(1)
Si-N	1,853(2)	1,852(1), 1,849(1)	1,851(1)	1,854(1)	1,858(1)

Durch diese kürzere Bindungslänge wird der orthogonal zu diesen Bindungsachsen stehende Hauptachsenwert (δ_{33}) stärker entschirmt, was durch die Tieffeldverschiebung bei **K63** ($\delta_{33} = -175,0$ ppm) gegenüber **K38**, **K41** und **K43** sichtbar wird. Ein stärkerer Einfluss wird auf die Hauptachsenwerte 11 und 22 beobachtet, was durch die Hochfeldverschiebung von δ_{11} und δ_{22} bei **K63** ($\delta_{11} = -0,8$, $\delta_{22} = -115,6$) im Vergleich zu den Komplexen mit Methylgruppen am Siliciumatom ($\delta_{11} = 60 \pm 2$, $\delta_{22} = -79$ bis -93) deutlich wird. Dies führt zu kleineren Werten von δ_{iso} und Ω bei **K63**. Die Komplexe mit jeweils einer Methyl- und Phenylgruppe am Siliciumatom (**K51** und **K52**) besitzen δ_{33} -Werte zwischen denen von **K63** und **K38**, **K41** bzw. **K43**. Durch den Austausch von Methyl- durch Phenylgruppen am Siliciumatom konnten bereits *J. Wagler et al.* ^[121] eine geringere Abschirmung des

Schema 44

Der Siliciumkomplex **K18**, der eine Salicylaldimin-Struktureinheit aufweist, zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten mit den quantenchemisch berechneten Daten. Die räumliche Orientierung des Tensors der chemischen Verschiebung des Siliciumatoms von Molekül A kann in Abbildung 64 betrachtet werden.

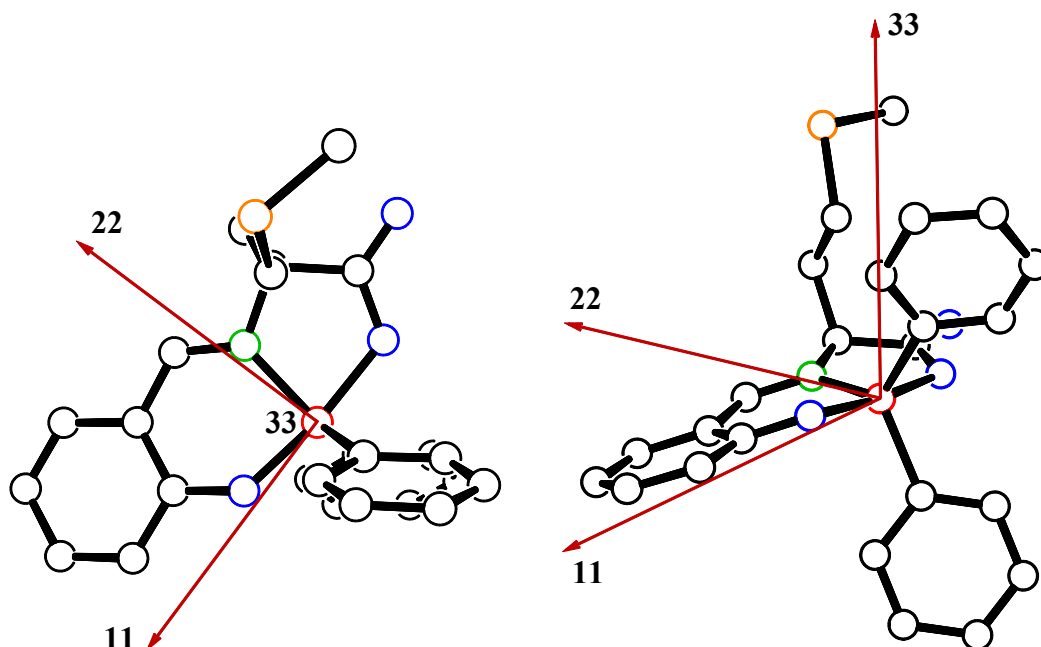
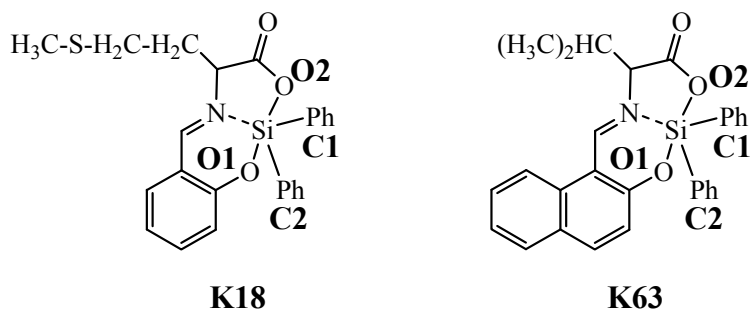


Abbildung 64: Räumliche Orientierung der Hauptachsen des ^{29}Si -NMR-Tensors von **K18** (links: Blick entlang der Achse 33, rechts: Blick senkrecht zur Achse 33, Wasserstoffatome nicht abgebildet, Beschriftung nach *Herzfeld-Berger*).

Ein Vergleich von **K18** mit **K63** (Tabelle 37) verdeutlicht den Einfluss der direkten chemischen Umgebung des Siliciumatoms auf die ^{29}Si -Tensorkomponenten der chemischen Verschiebung. Trotz der unterschiedlichen Ligandsysteme sind die Werte sehr ähnlich (**K18** Molekül B und **K63**). Das Siliciumatom befindet sich bei beiden Molekülen in direkter Nachbarschaft zu einem Stickstoff-, zwei Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatomen (Phenylgruppen), wodurch einige Geometrieparameter in den Koordinationspolyedern der Komplexe ähnlich sind. Daher treten Differenzen beim Vergleich der Werte δ_{iso} , δ_{11} , δ_{22} und δ_{33} von höchstens 1,7 ppm auf.

Tabelle 37: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] im Koordinationspolyeder von **K18** (Molekül B) und **K63**.



	K18 Molekül B	K63
Si-O1	1,767(1)	1,769(1)
Si-O2	1,841(2)	1,835(1)
Si-N	1,877(2)	1,853(2)
Si-C1	1,886(2)	1,883(2)
Si-C2	1,886(2)	1,877(2)
N-Si-O1	88,9(1)	88,6(1)
N-Si-O2	82,1(1)	82,1(1)
N-Si-C1	121,0(1)	124,8(1)
N-Si-C2	119,0(1)	115,7(1)
O1-Si-O2	170,3(1)	169,8(1)
O1-Si-C1	90,8(1)	91,3(1)
O1-Si-C2	95,4(1)	95,6(1)
O2-Si-C1	91,0(1)	90,7(1)
O2-Si-C2	91,9(1)	92,2(1)
C1-Si-C2	119,7(1)	119,3(1)

Bei den Komplexen mit 4-Iminopent-2-en-2-olat-Struktureinheit konnten ebenfalls gute Ergebnisse bei den quantenchemischen Berechnungen im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten erzielt werden. **K93** besitzt dabei die geringste Differenz bei den δ_{iso} -Werten. In Abbildung 65 wird die räumliche Orientierung des Tensors der chemischen Verschiebung des Siliciumatoms wiedergegeben.

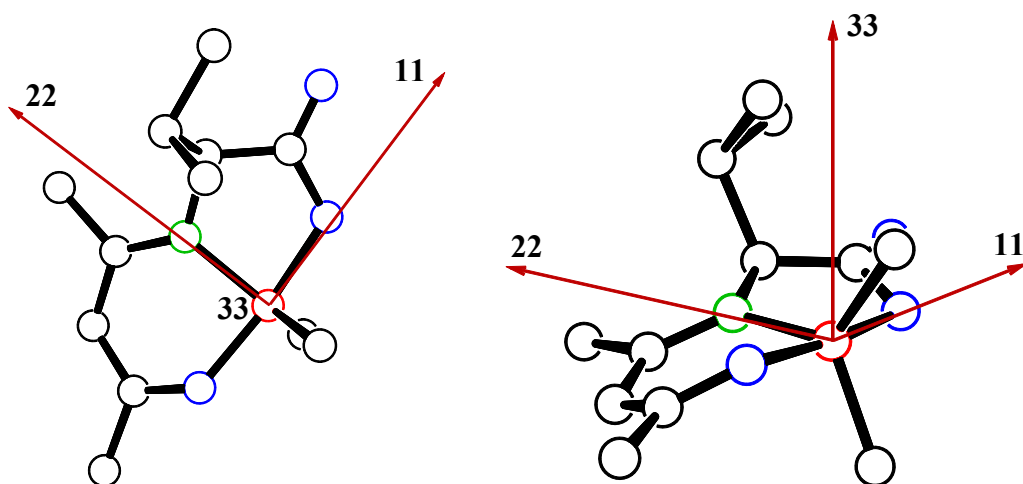


Abbildung 65: Räumliche Orientierung der Hauptachsen des ^{29}Si -NMR-Tensors von **K93** (links: Blick entlang der Achse 33, rechts: Blick senkrecht zur Achse 33, Wasserstoffatome nicht abgebildet, Beschriftung nach *Herzfeld-Berger*).

Ausgehend von der idealisierten trigonalen Bipyramide liegt der Hauptachsenwert δ_{11} (mit der geringsten Abschirmung) wiederum in Richtung der Achse O-Si-O. Die größeren Abschirmungen werden innerhalb der äquatorialen Ebene erreicht. **K93** sowie die Komplexe **K84**, **K87**, **K92**, **K94** und **K95** weisen Methylgruppen am Siliciumatom auf. Demgegenüber besitzt **K88** Phenyl- bzw. **K89** Vinylgruppen in der Koordinationssphäre. **K88** und **K89** zeigen größere Abschirmungen in Richtung 11 und 22. Die Methylgruppen besitzen einen stärkeren kovalenten Bindungscharakter als die Phenyl- und Vinylgruppen, weshalb die Si-CH₃-Bindungen senkrecht zur Si-C-Bindungsachse geringer abschirmend auf das Siliciumatom wirken, also in Richtung 11 und 22. Die daraus resultierende Tieffeldverschiebung kann beispielhaft an **K95** ($\delta_{11} = 65,6$ ppm) im Vergleich zu **K89** ($\delta_{11} = -9,6$ ppm) und an **K84** ($\delta_{22} = -81,5$ ppm) mit **K88** ($\delta_{22} = -124,7$ ppm) beobachtet werden. Die geringste entschirmende Wirkung der Si-C-Bindung ist entlang dieser Bindung selbst zu beobachten, weshalb in der Äquatorialebene in Richtung 33 die stärkste Abschirmung auftritt. Der Hauptachsenwert δ_{33} weist geringere Differenzen zwischen den Siliciumverbindungen mit unterschiedlichen Restgruppen auf. Der größte Unterschied kann bei **K88** und **K89** ($\delta_{33} = -170$ ppm) gegenüber **K94** ($\delta_{33} = -177,7$ ppm) beobachtet werden. Aufgrund der entschirmenden Effekte der Methylgruppen zeigen sich Anisotropien von bis zu 240,8 ppm (**K95**). Die Zinnkomplexe besitzen deutlich größere Unterschiede zwischen den experimentellen und berechneten Werten des ^{119}Sn -NMR-Tensors. **K76** ist vergleichbar mit den bereits beschriebenen pentakoordinierten Siliciumkomplexen

mit einer Naphthyl-Struktureinheit. In Abbildung 66 wird die räumliche Orientierung der Tensorhauptkomponenten der ^{119}Sn -NMR-Verschiebung dargestellt. Die geringste Abschirmung verläuft entlang der Sn-O(Carboxyl)-Bindungsachse, wohingegen die Tensorkomponenten mit der größten Abschirmung innerhalb der äquatorialen Ebene der idealisierten Bipyramide liegen (δ_{22} entlang der Si-N- und δ_{33} entlang der Si-C-Bindungen).

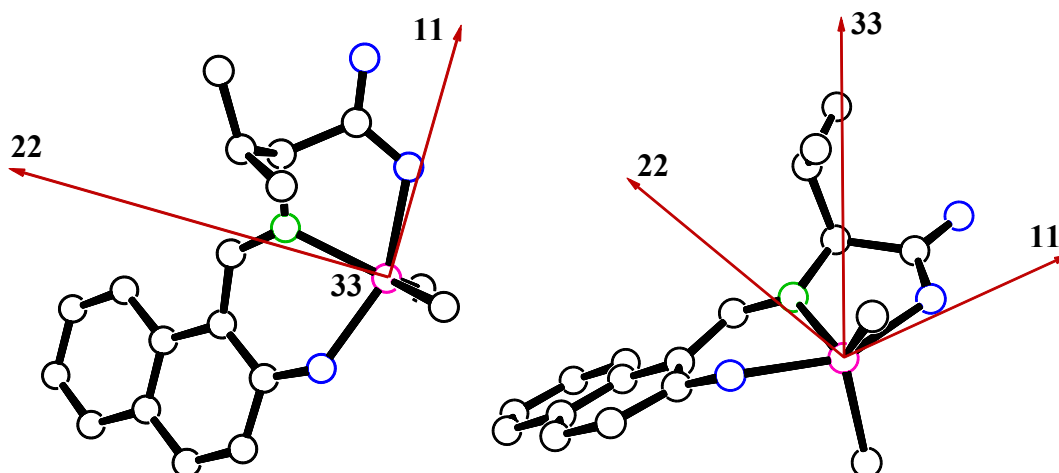


Abbildung 66: Räumliche Orientierung der Hauptachsen des ^{119}Sn -NMR-Tensors von **K76_P3₂** (links: Blick entlang der Achse 33, rechts: Blick senkrecht zur Achse 33, Wasserstoffatome nicht abgebildet, Beschriftung nach *Herzfeld-Berger*).

Bei der Koordination mit zwei Ligandeneinheiten erfolgt der Wechsel der Koordinationszahl von 5 auf 6, wodurch die stärkere Abschirmung in Richtung 11 die Spanne von 994,7 ppm bei **K76** auf bis zu 109,8 ppm bei **K78** verringert. Aus der räumlichen Orientierung des Tensors der ^{119}Sn -NMR-Verschiebung (Abbildung 67) erkennt man, dass die geringste Abschirmung entlang der Winkelhalbierenden O(Carboxyl)-Sn-O(Carboxyl) verläuft. Die Richtungen 22 und 33 befinden sich nicht auf Bindungsachsen.

Die räumliche Orientierung der Tensorhauptachsenwerte von **K24** wird in Abbildung 68 dargestellt. Gegenüber von **K78** wird die Sechsfachkoordination nicht durch zwei Ligandmoleküle, sondern durch die Koordination mit einem Lösungsmittelmolekül (MeOH) erreicht.

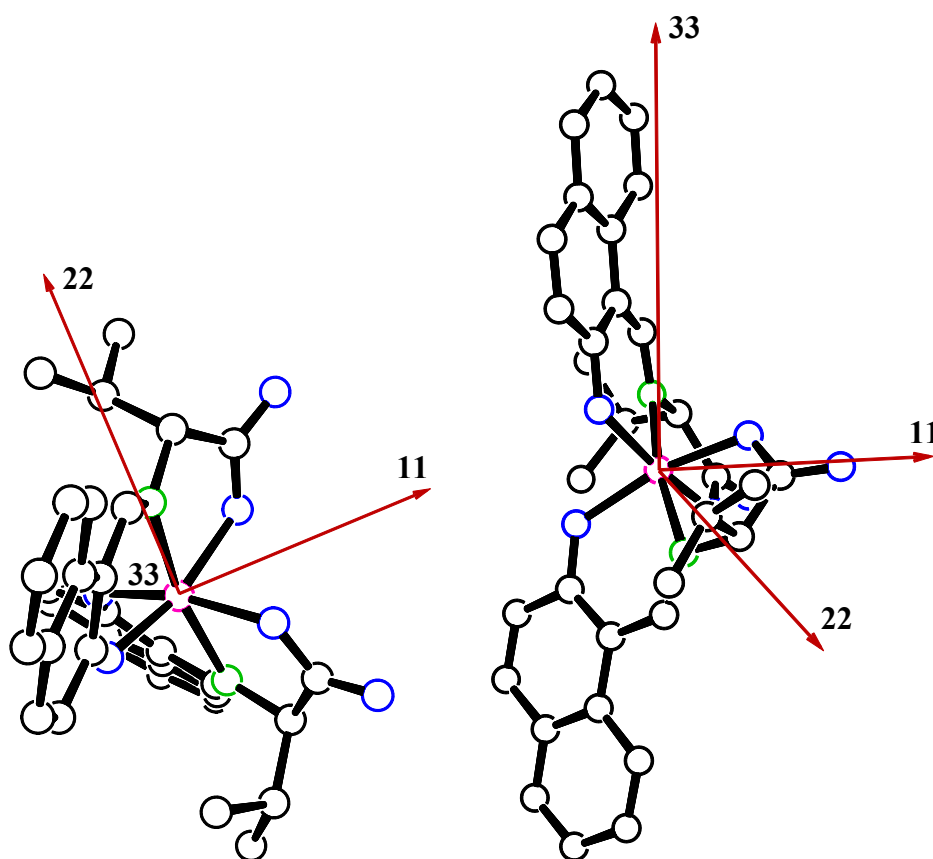


Abbildung 67: Räumliche Orientierung der Hauptachsen des ^{119}Sn -NMR-Tensors von **K78** (links: Blick entlang der Achse 33, rechts: Blick senkrecht zur Achse 33, Wasserstoffatome nicht abgebildet, Beschriftung nach *Herzfeld-Berger*).

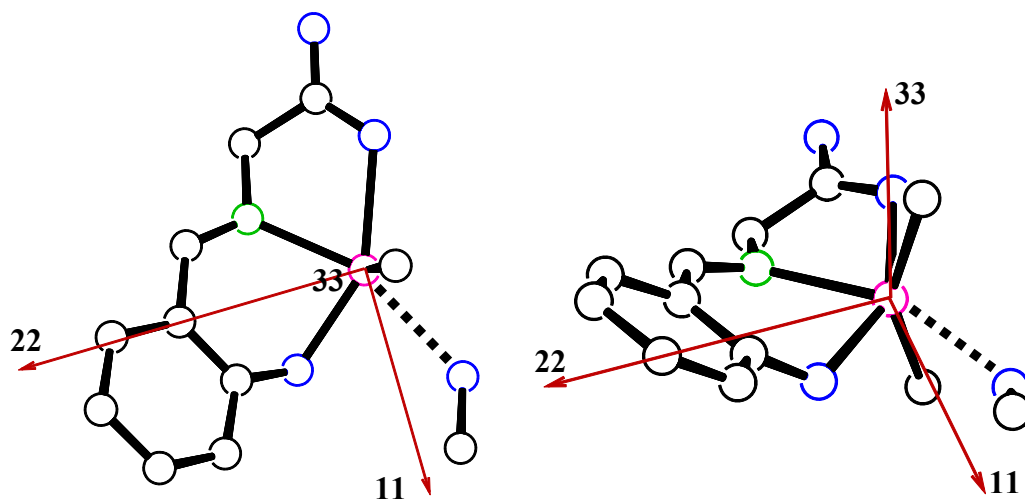
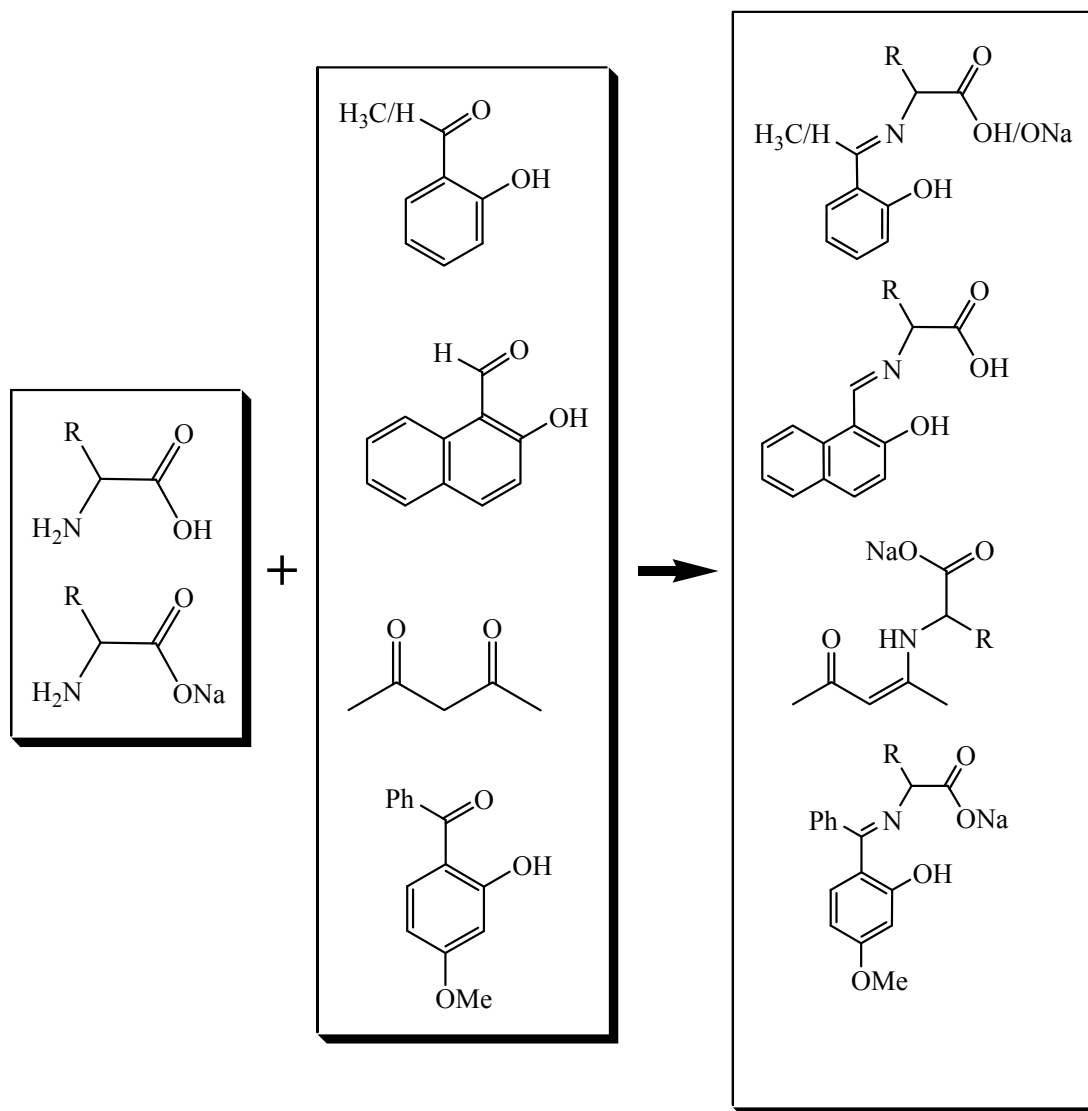


Abbildung 68: Räumliche Orientierung der Hauptachsen des ^{119}Sn -NMR-Tensors von **K24** (links: Blick entlang der Achse 33, rechts: Blick senkrecht zur Achse 33, Wasserstoffatome nicht abgebildet, Beschriftung nach *Herzfeld-Berger*).

Aufgrund des Vorhandenseins zweier Methylgruppen am Zinnatom (**K24**) liegt δ_{33} annähernd entlang dieser C-Sn-C-Bindungsachse, vergleichbar mit den bereits beschriebenen pentakoordinierten Komplexen. Jedoch besteht ein Unterschied in der räumlichen Orientierung der beiden anderen Hauptachsenwerte, die sich zwischen den Bindungsachsen Si-N und Si-O(Carboxyl) (δ_{11}) bzw. Si-N und Si-O(Phenyl) (δ_{22}) befinden. Bei den analogen fünffachkoordinierten Silicium- und Zinnkomplexen verlaufen δ_{11} und δ_{22} jedoch entlang der Si-N- oder Si-O-Bindungsachsen. Der Grund hierfür liegt bei **K24** in der sechsten Koordinationsstelle, die durch das Sauerstoffatom eines Methanolmoleküls besetzt wird, wodurch sich die Richtungen 11 und 22 von den Bindungsachsen weg orientieren und auf die Winkelhalbierenden verschieben.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden über Kondensationsreaktionen chirale *Schiff*-Basen aus enantiomerenreinen Aminosäuren und aromatischen *ortho*-Hydroxyaldehyden bzw. Acetylaceton hergestellt (Schema 45).

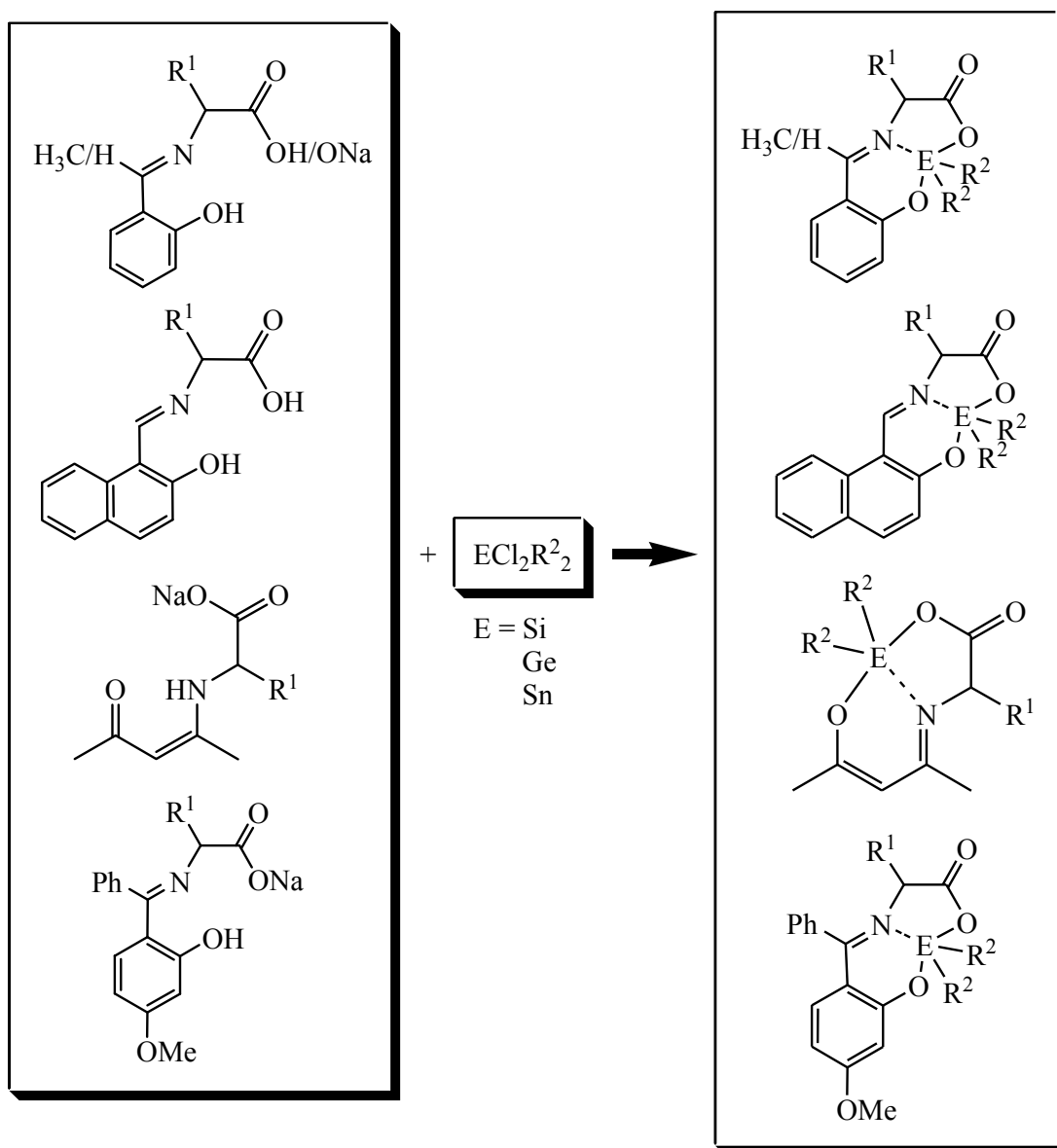


Schema 45

Zahlreiche Liganden konnten mit 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd synthetisiert werden. Die Liganden **L21** und **L22** wurden röntgenkristallographisch untersucht, wobei für **L22** ein Phasenübergang bei -42 °C beobachtet wurde.

Die Kondensationsreaktion von Acetylaceton führte u. a. zu den Liganden **L37** (R = CH₂CH(CH₃)₂), **L39** (R = CH₂Ph) und **L42** (R = Ph). Weitere Liganden wurden aus Salicylaldehyd, Acetophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon in Kombination mit Aminosäuren synthetisiert.

Durch Umsetzung der O,N,O'-Liganden mit Elementhalogeniden der Gruppe 14 (Schema 46) wurde deren Koordinationsverhalten eingehender untersucht. In der Literatur werden insbesondere die Siliciumkomplexe bisher nur unzureichend beschrieben, so wurden bis dato kaum Einkristallstrukturen veröffentlicht.



Schema 46

Bei den Synthesen von *N*-Salicylidenamino-säure-Liganden mit $SiCl_2Me_2$ und $SiCl_2Ph_2$ wird aufgrund des ^{29}Si -NMR-Verschiebungsbereiches die Bildung fünffachkoordinierter Komplexe postuliert. Die Röntgenkristallstrukturanalyse von **K18**, (*N*-Salicylidenmethionin) $SiPh_2$, bestätigte die Höherkoordination dieses Komplexes. Bei den Umsetzungen von *N*-Salicylidenamino-säure mit Dichlor-dimethylstannan wurden Kristalle erhalten, die erstmalig röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Hierbei zeigte sich, dass das Zinnatom in diesen

Komplexverbindungen die Sechsfachkoordination bevorzugt. Diese wird entweder durch Koordination eines zusätzlichen Lösungsmittelmoleküls (MeOH in **K24**) oder durch Trimerisierung (**K25**) erreicht.

Weiterhin gelang es, ausgewählte Verbindungen mit *N*-[1-(2-Hydroxyphenyl)-ethyliden]aminosäure- und *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure-Liganden mittels Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Synthese und Charakterisierung zahlreicher neuartiger Komplexverbindungen mit *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)aminosäure-Liganden. Der überwiegende Teil der durchgeführten Reaktionen dieses Liganden mit Dichlordiorganosilanen im Verhältnis 1:1 verlief erfolgreich, wodurch neben den umfassenden Charakterisierungen mittels NMR-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Drehwert- bzw. Schmelzpunktbestimmung die Röntgenkristallstrukturen von neun Komplexverbindungen bestimmt wurden. Die Herstellung eines sechsfachkoordinierten Komplexes gelang durch Umsetzung mit SiCl₄. Leider verlaufen diese Komplexierungsreaktionen unter Racemisierung des Ligandensystems, sodass die erhaltenen Produkte Racemate darstellen.

Im Gegensatz dazu führen die Komplexbildungsreaktionen des Liganden **L22** (*N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)valin) fast ausschließlich zu chiralen Komplexverbindungen! **L22** wurde mit verschiedenen Silicium-, Zinn- und Germaniumverbindungen umgesetzt, wobei zehn Komplexverbindungen durch Strukturanalysen charakterisiert werden konnten. Die Koordinationsgeometrien der Siliciumkomplexe im Festkörper können als stark verzerrte trigonale Bipyramiden angesehen werden, wohingegen der Germaniumkomplex nur leicht zur trigonal bipyramidalen und der Zinnkomplex zur quadratisch pyramidalen Anordnung tendiert. Zudem konnte die Molekülstruktur der sechsfachkoordinierten Verbindung von **L22** ermittelt werden.

Komplexe mit 4-Iminopent-2-en-2-olat-Struktureinheit konnten durch Umsetzung der Kondensationsprodukte aus Acetylaceton und Aminosäuren mit Dichlordiorganylsilan und -german erhalten werden. Dabei wurde eine Vielzahl dieser Verbindungen röntgenkristallographisch untersucht und bei fast allen konnte das Vorliegen chiraler Komplexverbindungen nachgewiesen werden. Bei **K93** wurden zwei Phasenübergänge beobachtet, wodurch die Kristallstrukturen der Tief-, Mittel- und Hochtemperaturform beschrieben werden konnten.

Die Hydrosilierungsreaktionen der Divinyl-Siliciumkomplexe **K53** und **K89** führte zur Zersetzung der pentakoordinierten Komplexe. Für zukünftige Arbeiten sollten weitere Versuche durchgeführt werden, wobei die Isolierung einzelner Verbindung angestrebt werden sollte, um die stattfindenden Reaktionsmechanismen aufklären zu können.

Weiterhin wurden in dieser Arbeit quantenchemische Berechnungen an einfachen Modellverbindungen vier-, fünf- und sechsfachkoordinierter Siliciumverbindungen durchgeführt. Der Einfluss der Koordinationsgeometrie auf die Orientierung der Tensorkomponenten in den ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren wurde untersucht. Dabei wurde ein grundlegendes Verständnis über die Festkörper-NMR-Parameter bei wechselnden Substitutionsmustern erarbeitet. So führt die Substitution von Fluoratomen durch Methylgruppen in allen Modellverbindungen der Fluormethylsilane zu einer stärkeren Abschirmung durch die Kohlenstoffatome. Die Bindungorbitale bewirkten immer eine Abschirmung senkrecht zur Bindungsachse. In einigen Fällen tritt auch eine Abschirmung durch freie Elektronenpaare am Fluor oder durch teilweise besetzte antibindende Orbitale auf.

Quantenchemische Berechnungen dienten zudem der Ermittlung der Hauptachsenwerte des Tensors der chemischen Verschiebung bei den hergestellten Silicium- bzw. Zinnkomplexen. Diese konnten mit den experimentell ermittelten Daten verglichen werden, wobei für die Siliciumkomplexe die besten Übereinstimmungen erreicht wurden. Die größte Abschirmung (δ_{33}) lag für die pentakoordinierten Verbindungen immer innerhalb der Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide, also senkrecht zur O-Si-O-Achse.

Bei kommenden Forschungsvorhaben könnten antimikrobielle Tests mit verschiedenen Verbindungen entsprechend der Publikation von *K. Singh et al.* ^[122] durchgeführt werden, wobei in vitro Tests auf antibakterielle und fungizide Aktivitäten der in dieser Arbeit hergestellten Substanzen von Interesse wären. Durch den Vergleich der Ergebnisse der Liganden mit den Komplexen könnte der Einfluss von silicium- bzw. zinnhaltigen Spezies geprüft werden. Solche Versuche finden meist auf wasserhaltigen Nährböden statt, wodurch eine Zersetzung der Komplexe mit hoher Wahrscheinlichkeit auftreten wird. Dies sollte mittels Hydrolyseversuchen und zeitabhängigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Lösungen erforscht werden.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Analytische und experimentelle Methoden

Die Herstellung der Liganden erfolgte nach üblichen Methoden der organischen Synthesechemie. Hingegen wurde bei der Arbeit mit hydrolyseempfindlichen Siliciumverbindungen darauf geachtet, dass die Synthesen und Analysen unter trockener Argonatmosphäre durchgeführt wurden. Dies konnte mittels Schlenktechnik^[123] und unter Verwendung trockener Lösungsmittel realisiert werden. THF, Diethylether, Triethylamin und *n*-Hexan wurden erst über KOH, dann über Natriumdraht vorgetrocknet und anschließend von Na/Benzophenon unter Argon abdestilliert (*n*-Hexan von LiAlH_4). Ethanol (absolut), Methanol (absolut), DMSO und amylenstabilisiertes Chloroform wurden über Molsieb 4Å gelagert.

Es wurden handelsübliche Organochlorsilane, -stannane und -germane von Aldrich, ABCR und Alfa Aesar verwendet. Die Ausgangsstoffe 2-Hydroxyacetophenon (Acros Organics), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) und Acetylaceton (Merck) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Salicylaldehyd (Acros Organics) und Dichlorbis(diethylamino)silan wurden vor Verwendung destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Die verwendeten Aminosäuren wurden im Handel erworben und ohne weitere Behandlung eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle dient als kurze Übersicht der Aminosäuren bezüglich deren Herkunft und der Überprüfung des Drehwertes.

Tabelle 38: Auflistung der verwendeten Aminosäuren unter Angabe der Herkunft und der spezifischen Drehwerte $\left[\frac{^\circ \cdot \text{ml}}{\text{g} \cdot \text{dm}}\right]$ (Literaturwert und experimenteller Wert).

Name	Herkunft	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ Literaturwert	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ experimentell
Glycin	Alfa Aesar GmbH & Co. KG	-	-
L-Alanin	rexime, Groupe Degussa, France	+14,5 ^[124]	+15,1 (10 g in 100 ml halbkonz. HCl)
L-Arginin	Reanal Budapest/ Hungary	+13,1 ^[125]	+13,0 (2 g in 100 ml H ₂ O)
L-Histidin	Carl Roth GmbH + Co. KG	+12,2 ^[126]	+12,2 (3 g in 100 ml halbkonz. HCl)
L-Leucin	Carl Roth GmbH + Co. KG	+14,5 ^[127]	+11,1 (0,7 g in 100 ml halbkonz. HCl)

Name	Herkunft	$[\alpha]^{20}_{\text{D}}$ Literaturwert	$[\alpha]^{20}_{\text{D}}$ experimentell
L-Methionin	Reanal Budapest/ Hungary	+23,1 ^[128]	+22,6 (1 g in 100 ml 1M HCl)
L-Phenylalanin	rexime, Groupe Degussa, France	-33,0 ^[128]	-33,5 (1 g in 100 ml H ₂ O)
D-(-)-2- Phenylglycin	Alfa Aesar GmbH & Co. KG	-155,0 ^[129]	-166,9 (1 g in 100 ml 1M HCl)
L-Serin	rexime, Groupe Degussa, France	+13,7 ^[128]	+13,4 (10 g in 100 ml 1M HCl)
L-Threonin	Carl Roth GmbH + Co. KG	-27,2 ^[130]	-29,8 (1 g in 100 ml H ₂ O)
L-Tryptophan	Carl Roth GmbH + Co. KG	-30,5 ^[128]	-31,5 (1 g in 100 ml H ₂ O)
L-Tyrosin	Reanal Budapest/ Hungary	-12,0 ^[128]	-11,6 (4 g in 100 ml 1M HCl)
L-Valin	rexime, Groupe Degussa, France	+29,4 ^[131]	+28,1 (2 g in 100 ml halbkonz. HCl)

Zur Charakterisierung der hergestellten Verbindungen wurden folgende Analysemethoden verwendet.

^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren

Die NMR-Proben in Lösung wurden mit den Spektrometern der Firma Bruker Typ DPX 400 oder Avance 500 aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden vorrangig die deuterierten Verbindungen CDCl_3 und DMSO-d_6 verwendet. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard bei den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren. Bei den ^{119}Sn -NMR-Spektren wurde Tetramethylzinn als Standard verwendet. In Tabelle 39 werden die typischen Verschiebungsbereiche für unterschiedlich koordinierte Siliciumverbindungen wiedergegeben ^[132].

Tabelle 39: ^{29}Si -NMR-Verschiebungsbereiche [ppm] von unterschiedlich koordinierten Siliciumverbindungen.

Koordination der Si-Verbindung	δ [ppm]
Tetraoordination	+50 bis -100
Pentakoordination	-50 bis -160
Hexakoordination	-120 bis -210

Die Multiplizitäten werden wie folgt bezeichnet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), qui (Quintett) und m (Multipllett). Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Inkrementberechnung und Spektrensimulation^[133, 134, 135].

²⁹Si-/¹¹⁹Sn-CP-MAS Festkörper-NMR-Spektren

Für die Festkörper-NMR-Spektren wurde ein Spektrometer der Firma Bruker Typ Avance 400 WB verwendet. Die Messungen an den siliciumhaltigen Proben erfolgten im Kel-F-Insert für 7 mm-Rotoren (ZrO₂) bei mindestens zwei unterschiedlichen Rotationsfrequenzen (ν_{rot}). Eine Messung erfolgte bei 4 kHz und eine weitere Messung bei einer geringeren Frequenz, wobei möglichst wenigstens drei Rotationsseitenbanden auf jeder Seite des isotropen Verschiebungswertes (δ_{iso}) auftreten sollten. Die zinnhaltigen Proben wurden in einem 4 mm-Rotor bei ebenfalls mindestens zwei unterschiedlichen Rotationsfrequenzen gemessen.

Die Auswertungen bezüglich der CSA-Tensoren wurden mit den Programmen HBA^[136] (**K76** und **K78**) und DMFIT^[137] (Siliciumverbindungen und **K77**) durchgeführt.

Für **K93** wurden zwei Messungen durchgeführt (Insert und Cramps-Rotor), die zur Abschätzung des Fehlers und der Überprüfung des Inserts dienen sollten. Anschließend erfolgte die Auswertung jeweils mit drei Auswertungsprogrammen (DMFIT, HBMA^[138] und HBA). Die Messungen ergaben innerhalb des Fehlerbereiches gleiche Resultate. Für die ²⁹Si-NMR-Messungen liegt der experimentelle Fehler für die Hauptachsenwerte bei maximal ± 1 ppm, bei den größeren ¹¹⁹Sn-Tensoren sollte von einem Fehler von ± 3 ppm ausgegangen werden. Der isotrope Wert der chemischen Verschiebung für ²⁹Si-NMR-Messungen lässt sich auf $\pm 0,1$ ppm genau angeben. Größere Fehler müssen bei **K59**, **K84** und **K92** berücksichtigt werden. Bei diesen Komplexen wird jeweils der Schwerpunkt des Signals angegeben, da bei den Messungen eine Überlagerung der dipolaren Restkopplungen mit dem Tensor der chemischen Verschiebung beobachtet wurde und die anschließenden Auswertungen mittels DMFIT den Einfluss dieser Kopplungen nicht berücksichtigen.

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 mit KBr-Presslingen aufgenommen. Die Wellenzahlen sind in cm^{-1} angegeben.

UV/Vis-Spektren

Die Aufnahmen der UV/Vis-Spektren erfolgten mit einem Gerät V-650 der Firma Jasco.

Die Berechnung der Extinktionskoeffizienten erfolgte auf Grundlage der *Lambert-Beerschen* Gleichung.

$$E = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon * c * d$$
$$\varepsilon = \frac{\lg (I_0/I)}{c * d}$$

E Extinktion (früher: Absorbance)

ε Extinktionskoeffizient in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

c Konzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

d Schichtdicke in cm

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden an einem CHNS-Elementaranalysator „vario micro cube“ der Firma Elementar durchgeführt.

Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einem Heiztischmikroskop „Polytherm A“ der Firma Wagner & Munz. Die ermittelten Temperaturen sind nicht korrigiert. Die hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden in Kapillaren unter Argon abgeschmolzen.

Röntgenkristallstrukturanalysen

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden an einem STOE IPDS II/2T mit Mo-K α -Strahlung angefertigt.

Drehwerte

Die Bestimmung der Drehwerte erfolgte an dem digitalen Polarimeter Modell 241 MC der Firma Perkin Elmer bei einer Temperatur von 20 °C. Die Küvettenlänge betrug 10 cm. Die Aufnahmen erfolgten bei einer Wellenlänge von 589 nm (Natriumlampe).

Über die gemessenen Drehwerte (Mittelwert aus Doppel- bzw. Dreifachbestimmung) konnte der jeweilige spezifische Drehwinkel mittels folgender Gleichung bestimmt werden ^[139].

$$c = \frac{100 * \alpha}{l * [\alpha]}$$

c Konzentration der eingesetzten Lösung [g/100 ml]

α Drehwinkel [Grad]

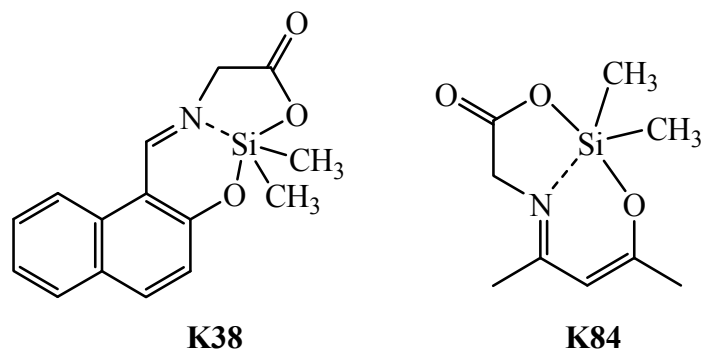
l Schichtdicke der Messküvette [dm]

$[\alpha]$ spezifischer Drehwinkel [(Grad·ml)/(g·dm)]

5.2 Quantenchemische Methoden

Für die quantenchemischen Berechnungen in dieser Arbeit wurde das Programmpaket Gaussian ^[116, 117] benutzt. Die benötigten Strukturdaten (Bindungslängen und -winkel) konnten mit dem Programm GaussView ^[140] ermittelt werden. Aufbauend auf den Ergebnissen der Diplomarbeit von S. Fels ^[141] wurden zunächst acht verschiedene Methoden (BLYP, B3LYP, B3PW91, BP86, HCTH407, HF, MP2, SVWN5) zur Geometrieoptimierung und Frequenzberechnung für die Verbindungen **K38** und **K84** (Schema 47) eingesetzt, wobei der einheitliche Basissatz 6-31G(d) genutzt wurde. Beide Verbindungen beinhalten jeweils zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die in

diesem Kapitel erwähnten Berechnungen wurden jeweils nur an einem Molekül durchgeführt.



Schema 47

Die optimierten Strukturen aus den quantenchemischen Berechnungen wurden mit den Festkörperstrukturen der Röntgenkristallstrukturanalysen verglichen. Dazu wurden die Abweichungen zwischen den berechneten und den im Festkörper vorliegenden Bindungslängen bzw. -winkeln des Koordinationspolyeders ermittelt (fünf Bindungslängen und zehn Bindungswinkel). In Abbildung 69 werden die durchschnittlichen Abweichungen für beide Verbindungen wiedergegeben, wobei in diesen Diagrammen relativ geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Methoden sichtbar werden. Daher wurden zudem die Rechenzeiten verglichen (Tabelle 40).

Tabelle 40: Auflistung der Rechenzeiten für die Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen für **K38** und **K84** mittels verschiedener quantenchemischer Methoden (einheitlicher Basissatz 6-31G(d)).

	CPU-Zeit [min]							
	BLYP	B3LYP	B3PW91	BP86	HCTH407	HF	MP2	SVWN5
K38	49	66	66	53	50	57	3229	14
K84	24	29	30	25	25	20	442	14

Wegen der sehr hohen Rechenzeiten der MP2-Methode wurde diese für weitere Berechnungen nicht berücksichtigt. Anschließend wurden der Basissatz von 6-31G(d) auf 6-311+G(2d,p) erweitert und die Ergebnisse verglichen. Die berechneten Strukturen konnten damit weiter optimiert werden und stimmten noch besser mit den experimentell ermittelten Strukturen überein (Tabelle 41).

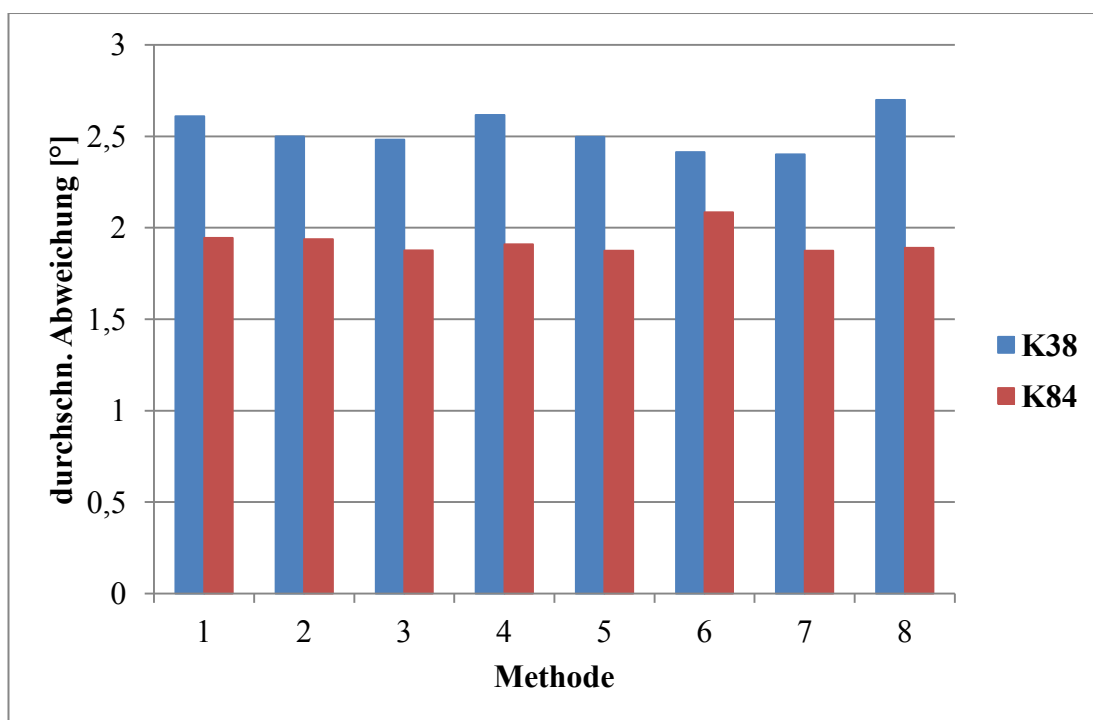
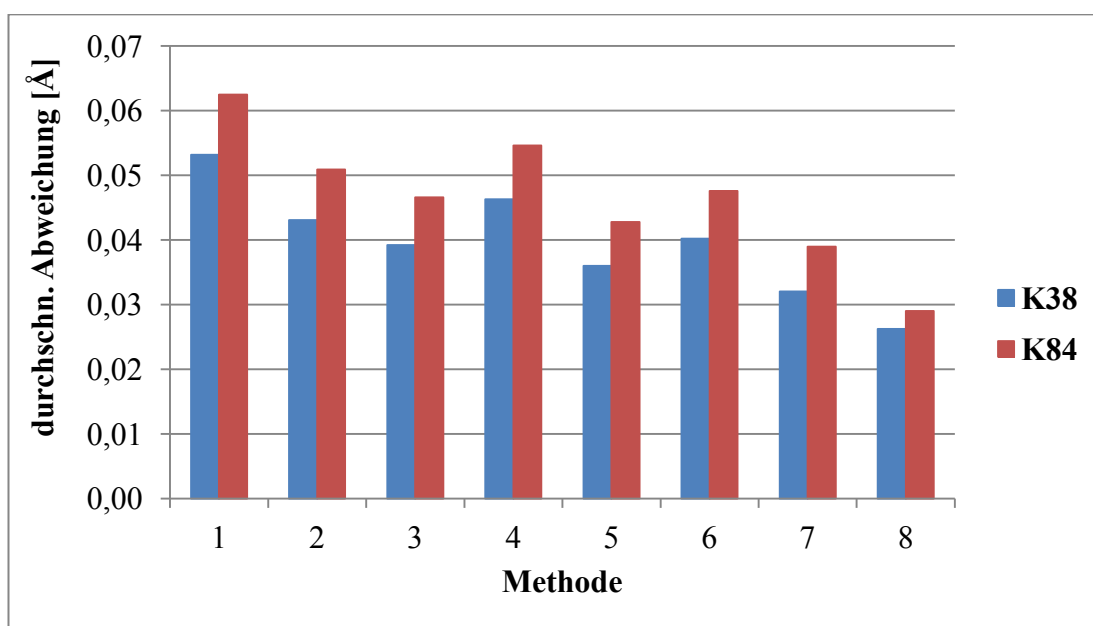


Abbildung 69: Vergleich der Bindungslängen (oben) und -winkel (unten) im Koordinationspolyeder zwischen den optimierten Strukturen und den Festkörperstrukturen von **K38** und **K84**. Als Grundlage dienen die Methoden BLYP (1), B3LYP (2), B3PW91 (3), BP86 (4), HCTH407 (5), HF (6), MP2 (7) und SVWN5 (8) unter Verwendung des einheitlichen Basissatzes 6-31G(d).

Tabelle 41: Durchschnittliche Abweichungen der Bindungslängen [Å] bzw. -winkel [°] zwischen den berechneten optimierten Strukturen und den Festkörperstrukturen von **K38** und **K84**. Die Berechnungen wurden mit den Methoden B3LYP, B3PW91, SVWN5 und HCTH407 unter Verwendung des Basissatzes 6-31G(d) bzw. 6-311+G(2d,p) durchgeführt.

	Methode	durchschn. Abweichung [Å]		durchschn. Abweichung [°]	
		6-31G(d)	6-311+G(2d,p)	6-31G(d)	6-311+G(2d,p)
K38	B3LYP	0,04308	0,03516	2,500	2,396
	B3PW91	0,03921	0,03122	2,482	2,397
	SVWN5	0,02622	0,02375	2,700	2,480
	HCTH407	0,03598	0,03817	2,498	2,466
K84	B3LYP	0,05090	0,04434	1,937	1,916
	B3PW91	0,04656	0,03921	1,876	1,789
	SVWN5	0,02898	0,02242	1,891	1,707
	HCTH407	0,04276	0,04835	1,875	1,867

Weitere Berechnungen wurden folglich vorrangig mit dem Basissatz 6-311+G(2d,p) durchgeführt.*

Neben den Optimierungen der Molekülstrukturen sollten ebenso die quantenchemischen Berechnungen beim Vergleich der Tensorhauptachsenwerte der chemischen Verschiebungen für das Zentralatom sehr gute Übereinstimmungen zeigen. Daher wurden für **K38** und **K84** Berechnungen der Hauptachsenwerte des Tensors der chemischen Verschiebung (δ_{11} , δ_{22} , δ_{33}), der Spanne (Anisotropie Ω), der Schräge (κ) und der isotropen Verschiebung (δ_{iso}) für das ^{29}Si -Atom mit den Methoden B3LYP, B3PW91, HCTH407 und SVWN5 durchgeführt und mit den experimentell ermittelten Daten verglichen (Tabelle 42).

Die Betrachtung der Ergebnisse aus den Berechnungen der Optimierungen der Molekülstrukturen führte zur Auswahl der Methode B3PW91 für die weiteren Optimierungs- bzw. Frequenzberechnungen. Der Vergleich der Festkörper-NMR-relevanten Daten zeigte bei den Methoden B3LYP und B3PW91 gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten, weshalb diese Methoden für die Berechnungen in Tabelle 34 herangezogen wurden.

* Für Siliciumkomplexe wurde der Basissatz 6-311+G(2d,p) verwendet, für Zinnkomplexe der Basissatz DGDZVP.

Tabelle 42: Experimentell ermittelte und berechnete Hauptachsenwerte des Tensors der chemischen Verschiebung (δ_{11} , δ_{22} , δ_{33}), Spanne (Anisotropie Ω), Schräge (κ) und isotrope Verschiebung (δ_{iso}) für **K38** und **K84**. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit den Methoden B3LYP, B3PW91, HCTH407 und SVWN5 unter Verwendung des Basissatzes 6-311+G(2d,p) durchgeführt.

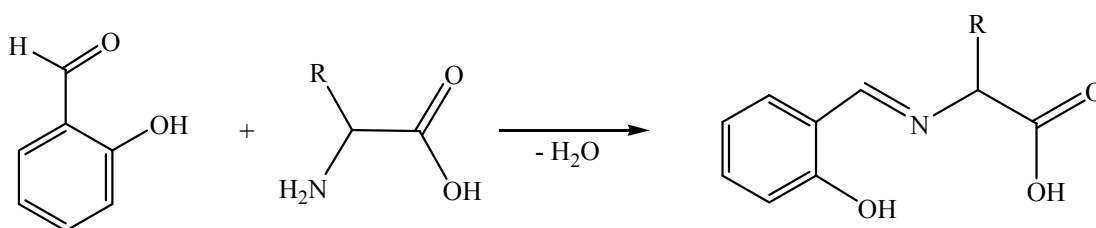
		δ_{iso} [ppm]	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]	$\Omega^{1)}$ [ppm]	$\kappa^{2)}$
K38	exp.	-67,1	60,4	-79,4	-182,3	242,8	-0,15
	B3LYP	-65,6	82,2	-84,9	-194,2	276,3	-0,21
	B3PW91	-61,4	84,4	-80,3	-188,2	272,6	-0,21
	HCTH407	-15,2	123,5	-31,6	-137,5	261,0	-0,19
	SVWN5	-60,3	89,1	-79,2	-190,7	279,8	-0,20
K84	exp.	-64,4	62,8	-81,5	-174,5	237,3	-0,22
	B3LYP	-62,6	85,9	-88,4	-185,3	271,2	-0,29
	B3PW91	-58,5	87,8	-83,8	-179,5	267,3	-0,28
	HCTH407	-12,2	127,0	-34,7	-128,9	255,8	-0,26
	SVWN5	-57,0	92,5	-82,5	-180,9	273,4	-0,28

1) Spanne: $\Omega = \delta_{11} - \delta_{33}$

2) Schräge: $\kappa = 3(\delta_{22} - \delta_{\text{iso}})/\Omega$

5.3 Synthese der Liganden

5.3.1 Synthese der Liganden des Typs *N*-Salicylidenamino-säure



L16 $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (abgeänderte Vorschrift [44 a])

3,30 g L-Phenylalanin (20 mmol) und 2,44 g Salicylaldehyd (20 mmol) werden in 160 ml abs. Ethanol suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst hellgelbe Suspension nimmt dabei eine intensive Gelbfärbung an. Das Reaktionsgemisch wird 10 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend weitere 18 h bei RT gerührt. Durch Filtration kann die nicht umgesetzte Aminosäure abgetrennt werden. Das dabei gewonnene klare gelbe Filtrat wird im Vakuum auf ca. 40 ml

eingengt. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus. Das Produkt wird abfiltriert und mit 3 x 10 ml Diethylether gewaschen. Abschließend erfolgt die Trocknung im Vakuum bei ca. 100 °C über mehrere Stunden.

$M_{\text{ber.}} = 269,300 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 1,43 g (26,6 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 152-158 °C

EA in %: berechnet: C 71,36 H 5,61 N 5,20

gefunden: C 72,01 H 5,59 N 5,10

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 3,08 (dd, 1, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13,7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8,6 \text{ Hz}$); 3,28 (dd, 1, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13,7 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{HH}} = 5,1 \text{ Hz}$); 4,33 (dd, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 5,1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8,6 \text{ Hz}$); 6,84 – 7,34 (mm, 9, H_{ar}); 8,32 (s, 1, CH=N); 13,16 (br, 2, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 39,0 (CH_2); 71,3 (CH-COO); 116,4 (C_{ar}); 118,4 ($\text{C}_{\text{ar-C=N}}$); 118,6; 126,4; 128,1; 129,3; 131,7; 132,6; 137,2 (9 C_{ar} , Signale bei 128,1 und 129,3 für je zwei äquivalente C_{ar}); 160,3 (C-OH); 167,2 (CH=N); 172,0 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 1 \text{ g/100 ml DMSO}$)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,401 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

λ [nm]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
418	139
319	4662

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L17 $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}=\text{NH}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$ (abgeänderte Vorschrift [44 b]))

1,74 g L-Arginin (10 mmol) und 1,22 g Salicylaldehyd (10 mmol) werden in 100 ml abs. Ethanol suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst hellgelbe Suspension nimmt dabei eine intensive Gelbfärbung an. Das Reaktionsgemisch wird 5 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend weitere 48 h bei RT gerührt. Die gelbe Suspension wird filtriert und das gewonnene Produkt mit 2 x 10 ml abs. EtOH gewaschen. Abschließend erfolgt die Trocknung im Vakuum über mehrere Stunden.

$M_{\text{ber.}} = 278,312 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 2,48 g (89,1 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 204-206 °C

EA in %: berechnet: C 56,10 H 6,52 N 20,13

gefunden: C 56,14 H 6,51 N 19,96

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 1,50 (m, 2, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 1,75 (m, 1, CH-CH_2); 1,93 (m, 1, CH-CH_2); 3,10 (m, 2, $\text{CH}_2\text{-NH}$); 3,37 (s, 2, NH_2); 3,79 (t, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz); 6,77 – 7,38 (mm, 4, H_{ar}); 7,73 (br, 1, $\text{CH}_2\text{-NH}$); 8,44 (s, 1, CH=N); 9,29 (s, 1, HN=C); 14,25 (br, 2, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 25,9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 31,3 (CH-CH_2); 40,4 ($\text{CH}_2\text{-NH}$); 71,9 (CH-COO); 117,3; 117,4; 118,4; 131,8; 132,4 (5 C_{ar}); 157,5 (C=NH_2); 163,2 (C-OH); 164,2 (CH=N); 174,8 (COO)

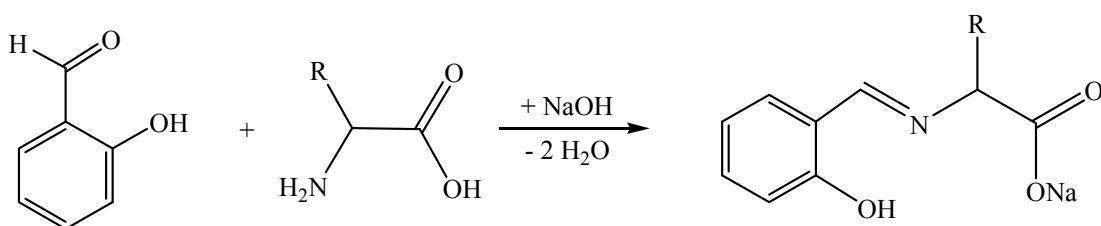
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13^\circ$ ($c = 1$ g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,388$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ϵ [l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
414	1639
317	4323

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

5.3.2 Synthese der Natriumsalze der Liganden des Typs *N*-Salicyliden-aminosäure



L1 $\text{R} = \text{H}$, $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3\text{Na}$ (abgeänderte Vorschrift [142])

0,80 g Natriumhydroxid (20 mmol) werden in 60 ml abs. MeOH gelöst. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von 1,50 g Glycin (20 mmol). Die Aminosäure löst sich auf. Die klare farblose Lösung wird auf ca. -4°C abgekühlt (Eis-Kochsalz-Mischung). Anschließend erfolgt die Zugabe von 2,44 g Salicylaldehyd (20 mmol), gelöst in 20 ml abs. MeOH. Die Lösung wird gelb und nach wenigen Sekunden fällt ein Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird 5 Minuten gerührt, wobei sich der Niederschlag auflöst und eine klare gelbe Lösung zurückbleibt. Die Lösung wird auf

ca. 10 ml eingengt bis eine Niederschlagsbildung einsetzt und anschließend mit 100 ml Diethylether versetzt. Die Suspension wird filtriert und der gelbe Feststoff mit 2 x 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum (bzw. Vakuumexsikkator) getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 201,157 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 3,71 g (92,2 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: $>375 \text{ }^{\circ}\text{C}$

EA in %:	berechnet:	C	53,74	H	4,01	N	6,96
	gefunden:	C	52,17	H	4,23	N	6,90

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 4,02 (s, 2, CH_2); 6,72 – 7,35 (m, 4, H_{ar}); 8,36 (s, 1, $\text{CH}=\text{N}$); 14,14 (br, 1, C-OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 61,2 (CH_2); 116,7; 117,9; 118,3; 131,9; 132,5 (5 C_{ar}); 164,4 (C-OH); 165,5 ($\text{CH}=\text{N}$); 171,4 (COO)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,398 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

λ [nm]	ϵ [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
412	4396
315	6334

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L3 R = CH_3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Na}$ (abgeänderte Vorschrift [142])

0,4 g NaOH (10 mmol) werden in 30 ml abs. Methanol aufgelöst. Danach erfolgt die Zugabe von 0,89 g L-Alanin (10 mmol). Nachdem sich die Aminosäure komplett mit dem Natriumhydroxid umgesetzt hat, wird die klare Lösung auf $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Es erfolgt eine tropfenweise Zugabe von 1,22 g Salicylaldehyd (10 mmol), gelöst in 20 ml abs. Methanol. Dabei verfärbt sich die Lösung gelb und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 min bei $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und nach der Erwärmung auf Raumtemperatur mehrere Tage gerührt. Es entsteht eine klare gelbe Lösung. Diese Lösung wird im Vakuum vollständig eingengt und der Rückstand bei annähernd $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet (Wasserbad). Es entsteht ein gelber Feststoff.

$M_{\text{ber.}} = 215,184 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 1,99 g (92,6 %) gelber Feststoff, stark hygroskopisch (unter Argon-Atmosphäre gelagert)

Schmelzpunkt: 92-95 °C

EA in %: berechnet: C 55,82 H 4,68 N 6,51

gefunden: C 54,21 H 5,02 N 6,40

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 1,38 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz); 3,87 (q, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz); 6,70 – 7,35 (mm, 4, H_{ar}); 8,43 (s, 1, CH=N); 14,37 (br, 1, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 20,2 (CH_3); 66,3 (CH-COO); 116,4; 117,7; 118,0; 131,7; 132,3 (5 C_{ar}); 163,1 (CH=N); 164,4 (C-OH); 174,1 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +51,8^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (DMSO; c = 0,388 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l \cdot mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
414	4297
315	5558

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L5 R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{Na}$

Synthese analog L3:

0,4 g NaOH (10 mmol), 1,17 g L-Valin (10 mmol) und 1,22 g Salicylaldehyd (10 mmol) ergeben 2,15 g (88,4 %) gelben Feststoff.

$M_{\text{ber.}} = 243,238$ g/mol

Schmelzpunkt: 228-230 °C

EA in %: berechnet: C 59,26 H 5,80 N 5,76

gefunden: C 59,32 H 6,02 N 5,78

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 0,88 (d, 6, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz); 2,31 (m, 1, CH-CH_3); 3,53 (d, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz); 6,70 – 7,35 (mm, 4, H_{ar}); 8,37 (s, 1, CH=N); 14,50 (br, 1, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 18,3; 20,3 (2 CH_3); 31,0 (CH-CH_3); 78,2 (CH-COO); 116,5; 118,0; 118,2; 131,8; 132,5 (5 C_{ar}); 164,0 (CH=N); 164,8 (C-OH); 173,3 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +47,9^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,428 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda \text{ [nm]}$	$\epsilon \text{ [l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
412	3131
314	4061

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L6 R = CH₂(C₆H₄)OH, C₁₆H₁₄NO₄Na (abgeänderte Vorschrift [142])

0,4 g NaOH (10 mmol) werden in 30 ml abs. Methanol aufgelöst. Danach erfolgt die Zugabe von 1,81 g L-Tyrosin (10 mmol). Nachdem sich die Aminosäure komplett mit dem Natriumhydroxid umgesetzt hat, wird die klare Lösung auf 0 °C abgekühlt. Es erfolgt eine tropfenweise Zugabe von 1,22 g Salicylaldehyd (10 mmol), gelöst in 20 ml abs. Methanol. Dabei verfärbt sich die Lösung gelb und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird weitere 5 min bei 0 °C gerührt und nach der Erwärmung auf Raumtemperatur 20 h gerührt. Es entsteht eine klare gelbe Lösung. Diese Lösung wird im Vakuum auf 10 ml eingeeengt. Durch Zugabe von 50 ml Et₂O entsteht ein gelber Niederschlag. Dieser Feststoff wird abfiltriert und mit 2 x 10 ml Et₂O gewaschen. Anschließend erfolgt die Umkristallisation aus 12 ml MeOH. Das Produkt wird mit 20 ml Et₂O gewaschen und im Vakuumexsikkator über CaCl₂ getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 307,281 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 1,97 g (69,1 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 182-185 °C

EA in %: berechnet: C 62,54 H 4,59 N 4,56

gefunden: C 60,69 H 4,70 N 4,40

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 2,82 (dd, 1, CH₂, ²J_{HH} = 13,8 Hz, ³J_{HH} = 9,5 Hz); 3,17 (s, MeOH); 3,17 (dd, 1, CH₂, ²J_{HH} = 13,8 Hz; ³J_{HH} = 4,1 Hz); 3,82 (dd, 1, CH-COO ³J_{HH} = 4,1 Hz, ³J_{HH} = 9,5 Hz); 6,58 – 7,22 (mm, 8, H_{ar}); 8,07 (s, 1, CH=N); 9,71; 14,25 (br, 2, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 48,7 (MeOH); 74,7 (CH-COO); 115,1; 116,6; 117,6; 118,3; 129,5; 130,1; 131,7; 132,2 (10 C_{ar}, Signale bei 115,1 und 130,1 für je zwei äquivalente C_{ar}); 155,8 (C-OH); 163,7 (CH=N); 163,9 (C-OH); 173,0 (COO); Signal CH₂ von DMSO-d₆-Signal überlagert

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -201,2^\circ$ ($c = 1 \text{ g/100 ml DMSO}$)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,393 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda \text{ [nm]}$	$\varepsilon \text{ [l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
414	2539
316	4527

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L7 R = CH₂CH₂SCH₃, C₁₂H₁₄NO₃NaS (abgeänderte Vorschrift [142])

0,16 g Natriumhydroxid (4 mmol) werden in 16 ml abs. MeOH gelöst. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von 0,60 g L-Methionin (4 mmol). Die Aminosäure löst sich auf. Die klare farblose Lösung wird auf ca. -4 °C abgekühlt (Eis-Kochsalz-Mischung). Anschließend erfolgt die Zugabe von 0,49 g Salicylaldehyd (4 mmol), gelöst in 10 ml abs. MeOH. Die Lösung wird gelb und nach wenigen Sekunden fällt ein gelber Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird 5 Minuten gerührt. Danach wird der Niederschlag abfiltriert und das gelbe Filtrat auf ca. 1/3 des Anfangsvolumens eingeeengt bis sich ein Niederschlag bildet. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert und mit 2 x 20 ml Diethylether gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuumexsikkator über P₂O₅.

$M_{\text{ber.}} = 275,304 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,88 g (79,9 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 169 °C

EA in %:	berechnet:	C 52,35	H 5,13	N 5,09	S 11,65
	gefunden:	C 51,74	H 5,24	N 5,13	S 11,48

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 2,04 (s, 3, CH₃); 1,93 – 2,53 (mm, 4, CH₂-CH₂); 3,80 (dd, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ³J_{HH} = 7,9 Hz); 6,77 – 7,39 (mm, 4, H_{ar}); 8,43 (s, 1, CH=N); 14,10 (br, 1, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 14,8 (CH₃); 30,6; 33,6 (CH₂-CH₂); 71,6 (CH-COO); 117,3; 117,3; 118,6; 131,7; 132,3 (5 C_{ar}); 163,1 (C-OH); 164,3 (CH=N); 172,9 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -61,9^\circ$ ($c = 0,54 \text{ g/100 ml DMSO}$)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,407 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda \text{ [nm]}$	$\varepsilon \text{ [l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
414	1850
315	4633

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L8 R = CH₂Ph, C₁₆H₁₄NO₃Na (abgeänderte Vorschrift [142])

0,4 g NaOH (10 mmol) werden in 30 ml abs. Methanol aufgelöst. Danach erfolgt die Zugabe von 1,65 g L-Phenylalanin (10 mmol). Nachdem sich die Aminosäure komplett mit dem Natriumhydroxid umgesetzt hat, wird die klare Lösung auf -4 °C abgekühlt (Eis-Kochsalz-Mischung). Es erfolgt eine tropfenweise Zugabe von 1,22 g Salicylaldehyd (10 mmol), gelöst in 20 ml abs. Methanol. Dabei verfärbt sich die Lösung gelb. Das Reaktionsgemisch wird weitere 5 min gerührt und nach der Erwärmung auf Raumtemperatur vollständig im Vakuum eingengt. Der gelbe Rückstand wird mit Et₂O gewaschen und im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 291,282 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 2,17 g (74,5 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 201 °C

EA in %: berechnet: C 65,98 H 4,84 N 4,81

gefunden: C 65,43 H 4,84 N 4,78

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 2,99 (dd, 1, CH₂, ²J_{HH} = 13,7 Hz, ³J_{HH} = 9,6 Hz); 3,33 (dd, 1, CH₂, ²J_{HH} = 13,7 Hz; ³J_{HH} = 4,0 Hz); 3,94 (dd, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 4,0 Hz, ³J_{HH} = 9,6 Hz); 6,69 – 7,24 (mm, 9, H_{ar}); 8,15 (s, 1, CH=N); 14,14 (br, 1, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 40,1 (CH₂); 74,3 (CH-COO); 117,0; 117,1; 118,3; 125,6; 127,9; 129,1; 131,4; 131,9; 139,7 (11 C_{ar}, Signale bei 127,9 und 129,1 für je zwei äquivalente C_{ar}); 162,8 (C-OH); 163,8 (CH=N); 172,9 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -264,9^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (DMSO; c = 0,385 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
415	1577
316	4453
264	7808

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L11 R = CH(CH₃)(OH), C₁₁H₁₂NO₄Na

Synthese analog **L6**:

0,4 g NaOH (10 mmol), 1,19 g L-Threonin (10 mmol) und 1,22 g Salicylaldehyd (10 mmol) ergeben 1,97 g (80,3 %) gelben Feststoff.

Das Produkt wurde jedoch nicht umkristallisiert, sondern direkt im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 245,210 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 1,97 g (80,3 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 150-154 °C

EA in %:	berechnet:	C 53,88	H 4,93	N 5,71
	gefunden:	C 50,87	H 5,18	N 5,40

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 1,07 (d, 3, CH₃, ³J_{HH} = 6,2 Hz); 3,67 (d, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 4,5 Hz); 3,89 (m, 1, CH-OH); 6,30 (br, 1, CH-OH); 6,75 – 7,37 (mm, 4, H_{ar}); 8,41 (s, 1, CH=N); 14,27 (br, 1, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 20,2 (CH₃); 68,0 (CH-OH); 76,4 (CH-COO); 117,4; 118,0; 118,8; 132,1; 132,7 (5 C_{ar}); 164,1 (C-OH); 165,3 (CH=N); 173,1 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15,7^\circ$ (c = 0,75 g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (DMSO; c = 0,204 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
414	3776
316	9977
268	18457

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L14 R = CH₂CH(CH₃)₂, C₁₃H₁₆NO₃Na (abgeänderte Vorschrift [142])

0,8 g Natriumhydroxid (20 mmol) werden in 50 ml abs. MeOH gelöst. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von 2,62 g L-Leucin (20 mmol). Die Aminosäure löst sich auf. Die klare farblose Lösung wird auf 0 °C abgekühlt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2,44 g Salicylaldehyd (20 mmol), gelöst in 20 ml abs. MeOH. Die Lösung färbt sich gelb und nach wenigen Sekunden fällt ein Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei 0 °C gerührt. In dieser Zeit löst sich der Niederschlag gänzlich auf. Daraufhin wird die klare gelbe Lösung auf

Raumtemperatur erwärmt und weitere 20 h gerührt. Diese Lösung wird im Vakuum vollständig eingeeengt und der zurückbleibende gelbe Feststoff im Vakuum bei annähernd 100 °C für 2 h getrocknet. Der Feststoff wird mit 20 ml *n*-Hexan versetzt und die Suspension 30 min gerührt. Danach wird die gelbe Suspension filtriert und das gewonnene Produkt im Vakuum getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 257,265 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 3,85 g (74,8 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 183-186 °C

EA in %: berechnet: C 60,69 H 6,27 N 5,44

gefunden: C 60,26 H 6,15 N 5,37

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 0,86 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$); 0,89 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$); 1,49 – 1,78 (mm, 3, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,79 (dd, 1, CH-COO $^3J_{\text{HH}} = 4,8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9,3 \text{ Hz}$); 6,72 – 7,36 (mm, 4, H_{ar}); 8,43 (s, 1, CH=N); 14,42 (s, 1, OH)

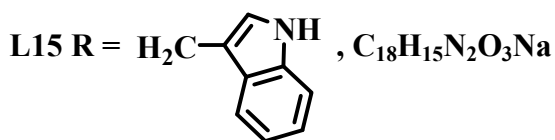
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 22,1; 23,8 (2 CH_3); 25,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 43,4 (CH_2); 71,1 (CH-COO); 117,1; 118,1; 118,7; 132,1; 132,7 (5 C_{ar}); 164,0 (CH=N); 164,5 (C-OH); 174,3 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14,1^\circ$ ($c = 3 \text{ g/100 ml DMSO}$)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,389 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

λ [nm]	ϵ [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
412	3071
314	4433

IR-Daten siehe beiliegende DVD.



Synthese analog **L14**:

0,8 g NaOH (20 mmol), 4,08 g L-Tryptophan (20 mmol) und 2,44 g Salicylaldehyd (20 mmol) ergeben 6,34 g (96,0 %) gelben Feststoff.

$M_{\text{ber.}} = 330,319 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 165-169 °C

EA in %:	berechnet:	C 65,45	H 4,58	N 8,48
	gefunden:	C 63,13	H 4,86	N 8,11

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 3,08 (dd, 1, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 14,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9,5$ Hz); 3,18 (s, 1, MeOH); 3,45 (dd, 1, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 14,7$ Hz; $^3J_{\text{HH}} = 3,9$ Hz); 4,01 (dd, 1, CH-COO $^3J_{\text{HH}} = 3,9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9,5$ Hz); 6,63 – 7,54 (mm, 9, H_{ar}); 8,11 (s, 1, CH=N); 10,91 (s, 1, NH); 14,41 (s, 1, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 30,1 (CH_2); 48,7 (MeOH); 73,1 (CH-COO); 111,4; 111,9; 116,6; 117,8; 118,2; 118,2; 118,4; 120,8; 123,4; 127,5; 131,7; 132,3; 136,3 (13 C_{ar}); 163,6 (CH=N); 164,3 (C-OH); 173,6 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -344,8^\circ$ ($c = 1$ g/ 100 ml DMSO)

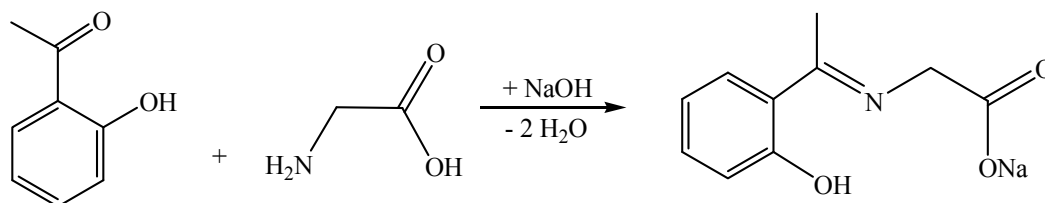
UV/Vis (DMSO; $c = 0,400$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ϵ [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
414	3069

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

5.3.3 Synthese des Natriumsalzes von *N*-[1-(2-Hydroxyphenyl)ethyliden]glycin

L2 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Na}$ (abgeänderte Vorschrift [42 b]))



0,4 g NaOH (10 mmol) werden in 30 ml abs. Methanol aufgelöst. Danach erfolgt die Zugabe von 0,75 g Glycin (10 mmol). Nachdem sich die Aminosäure komplett mit dem Natriumhydroxid umgesetzt hat, wird die klare Lösung auf -4°C abgekühlt. Es erfolgt eine tropfenweise Zugabe von 1,36 g *o*-Hydroxyacetophenon (10 mmol), gelöst in 20 ml abs. Methanol. Dabei verfärbt sich die Lösung leicht gelb und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird weitere 5 min bei 0°C gerührt und nach der Erwärmung auf Raumtemperatur 40 h gerührt. Es entsteht eine klare gelbe Lösung. Diese Lösung wird im Vakuum auf ca. die Hälfte des Anfangsvolumens eingeeengt bis die Bildung eines Niederschlages einsetzt. Durch Zugabe von 50 ml Et_2O entsteht ein gelblicher Niederschlag. Dieser Feststoff wird

abfiltriert und mit 2 x 5 ml Et₂O gewaschen. Das Produkt wird im Vakuumexsikkator über CaCl₂ getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 215,184 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 1,92 g (89,3 %) hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt: 225-228 °C

EA in %: berechnet: C 55,82 H 4,68 N 6,51
 gefunden: C 51,66 H 5,12 N 6,13

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 2,34 (s, 3, CH₃); 4,00 (s, 2, CH₂); 6,46 – 7,53 (mm, 4, H_{ar}); 17,07 (s, 1, OH)

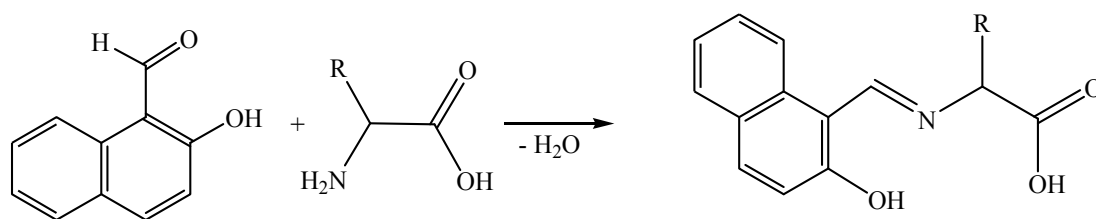
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 14,4 (CH₃); 51,6 (CH₂); 113,2; 116,9; 121,2; 129,1; 133,3 (5 C_{ar}); 169,7 (C-OH); 170,6 (CH=N); 172,2 (COO)

UV/Vis (DMSO; c = 0,390 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
401	5419
324	2164

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

5.3.4 Synthese der Liganden des Typs *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)-aminosäure



L19 R = H, C₁₃H₁₁NO₃ (abgeänderte Vorschrift [47])

3,44 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (20 mmol) werden in 100 ml abs. MeOH gelöst. Diese hellgelbe Lösung wird mit 1,50 g Glycin (20 mmol), suspendiert in 50 ml MeOH, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluss gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildet sich ein gelber Feststoff. Dieser wird abfiltriert und mit 3 x 30 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 229,235 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 3,86 g (84,2 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 210-212 °C

EA in %: berechnet: C 68,11 H 4,84 N 6,11

gefunden: C 68,14 H 4,77 N 6,16

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 4,50 (s, 2, CH_2); 6,73 – 8,02 (mm, 6, H_{ar}); 9,07 (s, 1, $\text{CH}=\text{N}$); 13,19; 13,78 (br, 2, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 52,1 (CH_2); 106,4 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}=\text{N}$); 118,9; 122,8; 125,8; 126,0; 128,5; 129,4; 134,8; 138,0 (8 C_{ar}); 160,4 ($\text{CH}=\text{N}$); 171,0 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{OH}$); 178,0 (COO)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,201 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

λ [nm]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
422	11106
403	10919
306	12339

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L20 R = CH_3 , $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (abgeänderte Vorschrift [46])

2,67 g L-Alanin (30 mmol) werden in 200 ml abs. EtOH und 50 ml abs. MeOH suspendiert. Zu dieser Suspension werden 6,89 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (40 mmol) gegeben. Die gelbe Suspension wird 8 h unter Rückfluss gerührt. Nachdem das gelb-orangefarbene Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit 2 x 50 ml Diethylether gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 243,262 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 6,22 g (85,2 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 190-193 °C

EA in %: berechnet: C 69,12 H 5,39 N 5,76

gefunden: C 69,28 H 5,26 N 5,72

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 1,57 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$); 4,57 (q, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$); 6,78 – 8,10 (mm, 6, H_{ar}); 9,18 (s, 1, $\text{CH}=\text{N}$); 13,41; 14,30 (br, 2, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 19,6 (CH_3); 58,9 (CH-COO); 106,4 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}=\text{N}$); 118,9; 122,6; 124,8; 125,7; 128,1; 129,0; 134,2; 137,3 (8 C_{ar}); 159,0 ($\text{CH}=\text{N}$); 173,0 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{OH}$); 175,8 (COO)

$$[\alpha]_D^{20} = 0^\circ \text{ (c = 1 g/ 100 ml DMSO)}$$

UV/Vis (DMSO; c = 0,197 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
422	9272
403	9075
307	11201

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L21 R = CH₂Ph, C₂₀H₁₇NO₃ (abgeänderte Vorschrift [46])

2,48 g L-Phenylalanin (15 mmol) werden in 150 ml abs. EtOH und 20 ml abs. MeOH suspendiert. Zu dieser Suspension werden 3,87 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (22,5 mmol) gegeben. Die gelbe Suspension wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird noch 6 h unter Rückfluss gerührt, wobei zunächst eine klare gelbe Lösung entsteht. Jedoch fällt nach ca. 1 h unter Rückfluss ein gelber Niederschlag aus. Nachdem die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird diese noch 48 h weitergerührt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit 2 x 10 ml abs. MeOH gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

$$M_{\text{ber.}} = 319,360 \text{ g/mol}$$

Ausbeute: 3,58 g (74,7 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 184-186 °C

EA in %: berechnet: C 75,22 H 5,37 N 4,39
 gefunden: C 72,67 H 5,01 N 4,25

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 3,20 (dd, 1, CH₂, ³J_{HH} = 8,3 Hz, ²J_{HH} = 13,9 Hz); 3,37 (dd, 1, CH₂, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ²J_{HH} = 13,9 Hz); 4,77 (dd, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ³J_{HH} = 8,3 Hz); 6,78 – 7,91 (mm, 11, H_{ar}); 8,95 (s, 1, CH=N); 13,44; 14,29 (br, 2, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 39,5 (CH₂, Signal von DMSO-d₆ überlagert); 65,8 (CH-COO); 106,8 (C_{ar}-CH=N); 119,1; 123,0; 124,8; 126,1; 127,2; 128,4; 128,8; 129,4; 129,9; 134,3; 136,9; 137,4 (14 C_{ar}, Signale bei 128,4 und 129,9 für je zwei äquivalente C_{ar}); 160,0 (CH=N); 172,2 (C_{ar}-OH); 175,3 (COO)

$$[\alpha]_D^{20} = 0^\circ \text{ (c = 1 g/ 100 ml DMSO)}$$

UV/Vis (DMSO; $c = 0,204 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda \text{ [nm]}$	$\epsilon \text{ [l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
425	11183
404	11029
307	14841
264	17861

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

L22 R = CH(CH₃)₂, C₁₆H₁₇NO₃ (abgeänderte Vorschrift [46])

1,17 g L-Valin (20 mmol) werden in 250 ml abs. EtOH und 20 ml abs. MeOH suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2,58 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (30 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6 h unter Rückfluss gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und noch mindestens 24 h weitergerührt. (Falls noch L-Valin vorhanden ist, wird dieses abfiltriert.)

Die gelb-orangefarbene Lösung wird im Vakuum vollständig eingeeengt und getrocknet (Wasserbad). Der Rückstand wird mit 100 ml Diethylether versetzt und gerührt, um den Überschuss an 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd zu entfernen. Diese Suspension wird filtriert und der gelbe Rückstand nochmals mit Et₂O gewaschen. Das gelbe Produkt wird abschließend im Vakuum getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 271,316 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 4,40 g (81,1 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 185-189 °C

EA in %: berechnet: C 70,83 H 6,32 N 5,16

gefunden: C 70,78 H 6,26 N 5,15

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 0,96 (d, 6, CH₃, ³J_{HH} = 6,9 Hz); 2,33 (m, 1, CH(CH₃)₂); 4,34 (d, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 4,1 Hz); 6,77 – 8,08 (mm, 6, H_{ar}); 9,15 (s, 1, CH=N); 13,31; 14,49 (br, 2, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 17,6; 19,4 (2 CH₃); 31,5 (CH-CH₃); 69,7 (CH-COO); 106,6 (C_{ar}-CH=N); 119,1; 123,0; 125,3; 125,9; 128,5; 129,4; 134,5; 137,7 (8 C_{ar}); 160,0 (CH=N); 172,2 (C_{ar}-OH); 176,7 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -68,2^\circ$ ($c = 0,5 \text{ g/100 ml MeOH}$)

UV/Vis (DMSO; c = 0,243 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
423	10337
403	10148
307	11841

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

L25 R = CH₂OH, C₁₇H₁₉NO₃ (abgeänderte Vorschrift [46])

1,05 g L-Serin (10 mmol) werden in 100 ml abs. EtOH und 30 ml abs. MeOH suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2,58 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (15 mmol) gegeben. Die gelbe Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Aminosäure teilweise auflöst. Nach zwei Tagen bildet sich ein voluminöser gelber Niederschlag. Dieser gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit 2 x 20 ml Diethylether gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 259,261$ g/mol

Ausbeute: 2,06 g (79,5 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 188-191 °C

EA in %: berechnet: C 64,86 H 5,05 N 5,40
 gefunden: C 64,94 H 5,12 N 5,47

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 3,38 (br, 1, OH); 3,90 (d, 2, CH₂, ³J_{HH} = 4,2 Hz); 4,54 (t, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 4,2 Hz); 6,72 – 8,02 (mm, 6, H_{ar}); 9,07 (s, 1, CH=N); 14,06 (br, 2, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 63,0 (CH₂-OH); 65,7 (CH-COO); 106,4 (C_{ar}-CH=N); 118,9; 122,8; 125,8; 126,0; 128,5; 129,4; 134,8; 137,9 (8 C_{ar}); 159,3 (CH=N); 171,3 (C_{ar}-OH); 177,9 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25,4^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (DMSO; c = 0,193 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
420	16957
403	16696
306	20279
271	17844
265	20131

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L26 R = CH₂CH₂SCH₃, C₁₆H₁₇NO₃S (abgeänderte Vorschrift [143])

2,41 g L-Methionin (16,15 mmol) werden in 75 ml abs. MeOH suspendiert. Es erfolgt die Zugabe von 2,78 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (16,15 mmol) in 75 ml abs. MeOH. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluss gerührt. Es entsteht eine klare gelbe Lösung, in der sich nach Abkühlen auf Raumtemperatur ein voluminöser gelber Niederschlag bildet. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit 10 ml abs. MeOH und 2 x 10 ml Et₂O gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 303,382 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 3,17 g (68,8 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 156-160 °C

EA in %: berechnet: C 63,34 H 5,65 N 4,62 S 10,57
 gefunden: C 62,51 H 5,48 N 4,51 S 10,33

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 2,13 – 2,58 (mm, 4, CH₂-CH₂); 4,57 (dd, 1, CH-COO ³J_{HH} = 4,9 Hz, ³J_{HH} = 8,1 Hz); 6,82 – 8,12 (mm, 6, H_{ar}); 9,22 (s, 1, CH=N); 13,35; 14,43 (br, 2, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 15,0 (CH₃); 29,7; 32,8 (CH₂-CH₂); 63,8 (CH-COO); 107,1 (C_{ar}-CH=N); 119,4; 123,2; 124,6; 126,2; 128,5; 129,4; 134,3; 137,4 (8 C_{ar}); 160,7 (CH=N); 172,5 (C_{ar}-OH); 174,8 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -3,1^\circ$ (c = 3 g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (DMSO; c = 0,388 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
423	10130
404	10007
366	5321
307	13602

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L27 R = CH₂CH(CH₃)₂, C₁₇H₁₉NO₃ (abgeänderte Vorschrift [46])

2,62 g L-Leucin (20 mmol) werden in 150 ml abs. EtOH und 50 ml abs. MeOH suspendiert. Zu dieser Suspension werden 4,30 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (25 mmol) gegeben. Die gelbe Suspension wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen löst sich der Niederschlag auf und es entsteht eine klare gelbe

Lösung. Diese wird noch 6 h unter Rückfluss gerührt, wobei sich die Lösung orange färbt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird noch mindestens 12 h weitergerührt. Dabei fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Dieser Feststoff wird abfiltriert, mit 2 x 20 ml Diethylether gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 285,343 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 2,96 g (51,9 %) hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt: 169-172 °C

EA in %: berechnet: C 71,56 H 6,71 N 4,91

gefunden: C 71,65 H 6,65 N 4,91

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 0,94 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 4,6 \text{ Hz}$); 0,95 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 4,6 \text{ Hz}$); 1,62 (m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,81 (t, 2, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$); 4,52 (t, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$); 6,79 – 8,12 (mm, 6, H_{ar}); 9,23 (s, 1, CH=N); 13,31; 14,40 (br, 2, C-OH)

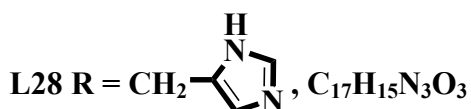
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 21,9; 23,2 (2 CH_3); 24,9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 42,2 (CH_2); 63,0 (CH-COO); 106,8 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$); 119,2; 123,0; 125,0; 126,1; 128,5; 129,4; 134,4; 137,6 (8 C_{ar}); 160,0 (CH=N); 173,2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-OH}$); 176,0 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 1 \text{ g/100 ml DMSO}$)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,196 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

λ [nm]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
424	11443
403	11271
307	13948

IR-Daten siehe beiliegende DVD.



Synthese analog **L27**:

3,10 g L-Histidin (20 mmol) und 4,30 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (25 mmol) ergeben 3,99 g (64,5 %) gelben Feststoff.

$M_{\text{ber.}} = 309,325 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 208-211 °C

EA in %: berechnet: C 66,01 H 4,89 N 13,58
 gefunden: C 62,15 H 5,10 N 16,12

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 3,17 (dd, 1, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 15,0$ Hz); 3,29 (dd, 1, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 15,0$ Hz); 4,71 (dd, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz); 6,72 – 7,91 (mm, 6, H_{ar}); 6,97 (s, 1, H_{ar} , $\text{C}=\text{CH-N}$); 7,87 (s, 1, H_{ar} , N-CH=N); 8,88 (s, 1, CH=N); 11,99; 13,91 (br, 2, OH, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 31,4 (CH_2); 64,2 (CH-COO); 106,4 ($\text{C}_{\text{ar-CH=N}}$); 117,3; 118,9; 122,8; 125,5; 125,8; 128,4; 129,4; 132,9; 134,7; 135,3; 137,5 (11 C_{ar}); 159,2 (CH=N); 172,4 ($\text{C}_{\text{ar-OH}}$); 176,7 (COO)

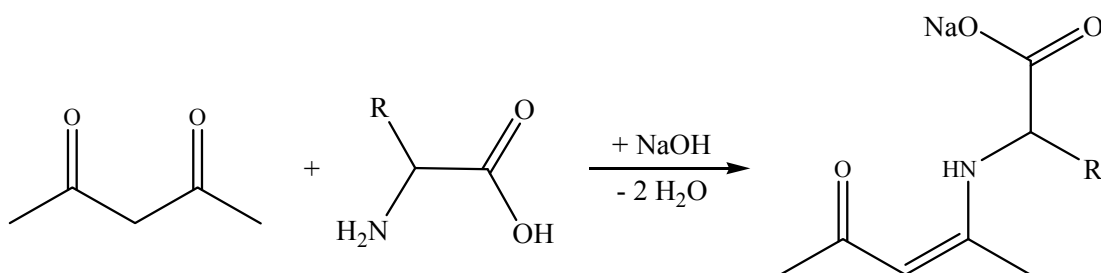
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -101,8^\circ$ ($c = 0,33$ g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,401$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ϵ [l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
424	7544
419	7521
404	7695
307	9628

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

5.3.5 Synthese der Natriumsalze von Liganden des Typs *N*-(1-Methyl-3-oxo-1-buten-1-yl)amino-säure



L39 R = CH₂Ph, C₁₄H₁₆NO₃Na (abgeänderte Vorschrift [144, 145])

0,80 g Natriumhydroxid (20 mmol) werden in 20 ml abs. MeOH gelöst. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von 3,30 g L-Phenylalanin (20 mmol). Die Aminosäure löst sich auf. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2,10 g Acetylacetone (21 mmol), gelöst in 20 ml abs. MeOH. Die Lösung wird gelblich und nach wenigen Minuten entsteht ein weißer flockiger Niederschlag. Die Suspension wird ca. 15 min bei

Raumtemperatur und anschließend 5 h unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag löst sich dabei auf. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird diese mehrere Tage gerührt. Anschließend wird die hellgelbe Lösung im Vakuum vollständig eingengt und der Rückstand bei annähernd 100 °C getrocknet (Wasserbad). Es entsteht ein hellgelber, fast farbloser Feststoff.

$M_{\text{ber.}} = 269,276 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 4,86 g (90,2 %) hellgelblicher Feststoff

Schmelzpunkt: 139-141 °C

EA in %: berechnet: C 62,45 H 5,99 N 5,20

gefunden: C 60,85 H 6,19 N 5,07

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 1,44 (s, 3, CH_3); 1,80 (s, 3, CH_3); 2,73 (dd, 1, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 9,1 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 13,5 \text{ Hz}$); 3,19 (dd, 1, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4,0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 13,5 \text{ Hz}$); 3,97 (dt, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 4,0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9,1 \text{ Hz}$); 4,70 (s, 1, CH=C-N); 7,15 – 7,25 (mm, 5, H_{ar}); 10,88 (d, 1, N-H, $^3J_{\text{HH}} = 9,1 \text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 18,5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-N}$); 28,6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C=O}$); 40,7 (CH_2); 60,4 ($\underline{\text{C}}\text{H-COO}$); 94,1 ($\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H-C=O}$); 126,0 (HC_{ar}); 128,1 (2 HC_{ar}); 129,4 (2 HC_{ar}); 139,2 ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$); 161,8 ($\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-N}$); 174,0 (COO); 191,6 ($\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{=O}$)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -326,7^\circ$ ($c = 1 \text{ g/100 ml DMSO}$)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,409 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

λ [nm]	ϵ [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
301	11476
256	2653

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L37 R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{Na}$

Synthese analog **L39**:

0,80 g NaOH (20 mmol), 2,62 g L-Leucin (20 mmol) und 2,10 g Acetylaceton (21 mmol) ergeben 3,96 g (84,2 %) hellgelben Feststoff.

$M_{\text{ber.}} = 235,259 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 180 °C

EA in %: berechnet: C 56,16 H 7,71 N 5,95

gefunden: C 55,66 H 7,85 N 5,90

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 0,85 (d, 3, $\text{CH}_3\text{-CH}$, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz); 0,90 (d, 3, $\text{CH}_3\text{-CH}$, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz); 1,40 – 1,70 (mm, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,82; 1,85 (2s, 6H, $\text{CH}_3\text{-CO-CH-CN-CH}_3$); 3,78 (dt, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz); 4,82 (s, 1, CH=C-N); 10,83 (d, 1, NH, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 18,6 ($\text{CH}_3\text{-C-N}$); 22,3; 22,8 ($\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$); 24,4 ($\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$); 28,4 ($\text{CH}_3\text{-C=O}$); 43,0 (CH_2); 56,9 (CH-COO); 93,9 (C=CH-C=O); 161,7 ($\text{CH}_3\text{-C-N}$); 175,0 (COO); 191,5 ($\text{CH}_3\text{-C=O}$)

$[\alpha]_D^{20} = +84,8^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (DMSO; c = 0,391 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ε [l \cdot mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
306	10315
256	1489

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

L42 R = Ph, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{Na}$

Synthese analog L39:

0,80 g NaOH (20 mmol), 3,02 g D-Phenylglycin (20 mmol) und 2,10 g Acetylaceton (21 mmol) ergeben 4,47 g (87,6 %) hellgelben Feststoff.

$M_{\text{ber.}} = 255,249$ g/mol

Schmelzpunkt: 145-149 °C

EA in %:	berechnet:	C 61,17	H 5,53	N 5,49
	gefunden:	C 60,26	H 5,66	N 5,50

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 1,64 (s, 3, CH_3); 1,87 (s, 3, CH_3); 4,85 (s, 1, CH); 4,87 (s, 1, CH); 7,16 – 7,33 (mm, 5, H_{ar}); 11,29 (d, 1, NH, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 126 MHz): δ [ppm] = 19,1 ($\text{CH}_3\text{-C-N}$); 28,7 ($\text{CH}_3\text{-C=O}$); 62,3 (CH-COO); 94,5 (C=CH-C=O); 126,2 (HC_{ar}); 126,4 (2 HC_{ar}); 127,8 (2 HC_{ar}); 142,0 (CH-C_{ar}); 160,6 ($\text{CH}_3\text{-C-N}$); 171,5 (COO); 192,0 ($\text{CH}_3\text{-C=O}$)

$[\alpha]_D^{20} = +405,0^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml DMSO)

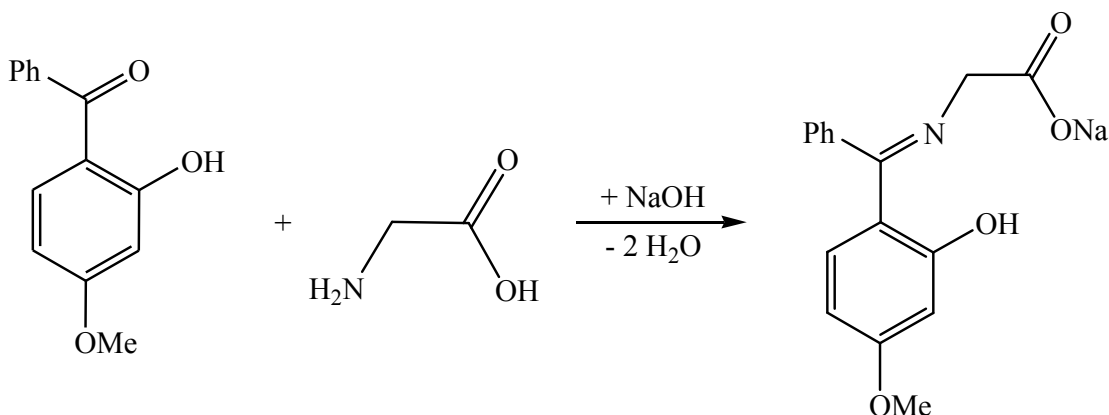
UV/Vis (DMSO; c = 0,407 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ε [l \cdot mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
302	10624
256	2219

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

5.3.6 Synthese des Natriumsalzes von *N*-[(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-phenylmethylen]glycin

L30 R = H, C₁₆H₁₄NO₄Na (abgeänderte Vorschrift [55])



0,40 g Natriumhydroxid (10 mmol) werden in 40 ml abs. MeOH gelöst. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von 0,75 g Glycin (10 mmol). Die Aminosäure löst sich auf. Die Reaktionslösung wird auf 0 °C abgekühlt und anschließend erfolgt die Zugabe von 2,28 g 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (10 mmol), gelöst in 20 ml abs. MeOH, über eine Tropfpipette, wobei die Lösung gelb wird. Diese wird ca. 30 min bei 0 °C weitergerührt, dabei entsteht ein weißer Niederschlag. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur bzw. bis zu 50 °C für mindestens 1 h erwärmt bis eine klare gelbe Lösung entsteht. Anschließend wird die Lösung im Vakuum vollständig eingeeengt. Der gelb-orangefarbene Rückstand wird in 30 ml Diethylether aufgenommen und gerührt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert und mit mindestens zweimal 10 ml Diethylether gewaschen. Das erhaltene Produkt wird für mehrere Stunden im Trockenschrank bei ca. 80 °C getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 307,281 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 2,24 g (72,9 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 146-150 °C

EA in %:	berechnet:	C 62,54	H 4,59	N 4,56
	gefunden:	C 57,99	H 4,75	N 5,31

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 3,55 (s, 2, CH₂); 3,69 (s, 3, CH₃); 5,91 – 7,61 (m, 8, H_{ar}); 16,05 (s, 1, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 52,1 (CH₃); 55,0 (CH₂); 102,7; 104,2; 110,7; 127,8; 128,7; 129,6; 132,0; 132,8 (10 C_{ar}, Signale bei 127,8 und 128,7 für je zwei äquivalente C_{ar}); 164,6 (C-OH); 169,9, 170,8 (C=N, C-O-CH₃); 175,7 (COO)

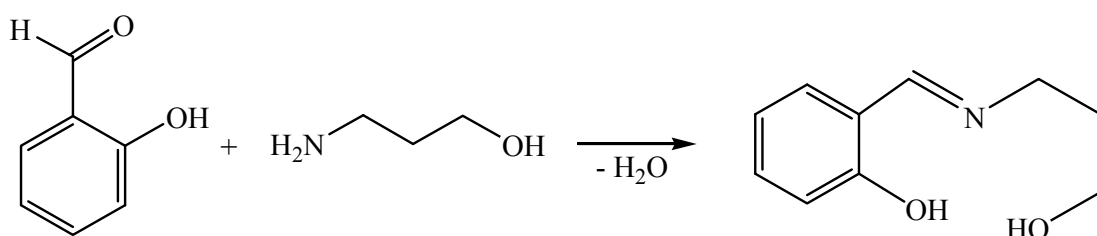
UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,150 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda \text{ [nm]}$	$\epsilon \text{ [l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
393	9560
300	12425
258	10837

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

5.3.7 Synthese der Liganden 2-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]phenol und 1-[(3-Hydroxypropylimino)methyl]naphthalen-2-ol

L43 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (abgeänderte Vorschrift [60 a), 146])



19,54 g Salicylaldehyd (160 mmol) und 12,02 g 3-Aminopropanol (160 mmol) werden in 100 ml abs. Ethanol gelöst. Die gelbe Lösung wird 4 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung orange färbt. Nachdem die Lösung im Vakuum vollständig eingedunstet ist, entsteht ein orangefarbener Rückstand mit zähflüssiger Konsistenz. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels fraktionierender Destillation.

$M_{\text{ber.}} = 179,219 \text{ g/mol}$

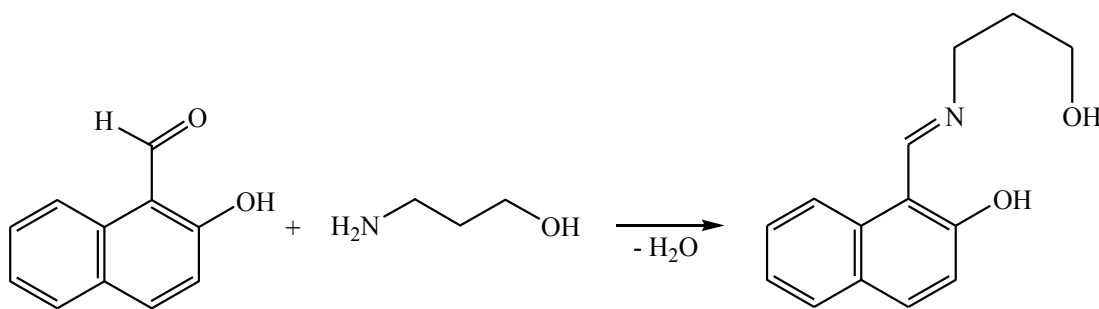
Ausbeute: Rohprodukt: 27,95 g (97,5 %)

Produkt nach Destillation: 20,17 g (70,3 %)

Siedetemperatur: 164 °C bei 0,7 kPa

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 1,84 (m, 2, $\text{C-CH}_2\text{-C}$); 3,57 (t, 2, O-CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$); 3,65 (t, 2, N-CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,3 \text{ Hz}$); 6,74 = 7,24 (mm, 4, H_{ar}); 8,17 (s, 1, CH=N); 13,45 (br, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ [ppm] = 32,9 ($\text{C-CH}_2\text{-C}$); 54,5 ($\text{CH}_2\text{-N}$); 58,9 ($\text{CH}_2\text{-O}$); 116,8; 117,7; 117,9; 131,0; 132,1 (5 C_{ar}); 161,9 ($\text{C}_{\text{ar-OH}}$); 164,8 (CH=N)

L44 C₁₄H₁₅NO₂ (abgeänderte Vorschrift [60 a), 146])

Eine Lösung von 5,17 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (30 mmol) in 100 ml abs. Ethanol wird mit 2,25 g 3-Amino-1-propanol versetzt. Die Reaktionslösung wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die Lösung im Vakuum vollständig eingeeengt. Der gewonnene gelb-orangefarbene Rückstand wird aus 20 ml abs. Methanol umkristallisiert. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und anschließend nacheinander mit kaltem abs. Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

$M_{\text{ber.}} = 229,279 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 2,67 g (38,8 %) gelber Feststoff

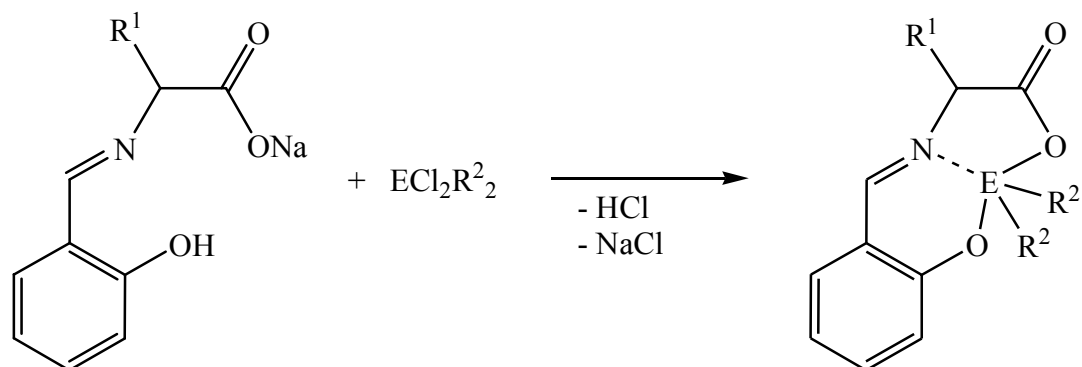
Schmelzpunkt: 121-123 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 1,83 (qui, 2, C-CH₂-C, ³J_{HH} = 6,4 Hz); 3,54 (m, 2, O-CH₂); 3,73 (t, 2, N-CH₂, ³J_{HH} = 6,7 Hz); 4,74 (s, 1, CH₂-OH); 6,72 – 8,07 (mm, 6, H_{ar}); 9,09 (s, 1, CH=N); 14,04 (br, 1, COOH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 126 MHz): δ [ppm] = 33,3 (C-CH₂-C); 47,9 (CH₂-N); 57,9 (CH₂-O); 105,6 (C_{ar}-CH=N); 118,5; 122,1; 125,2; 125,8; 127,9; 128,9; 134,5; 137,1 (8 C_{ar}); 159,1 (CH=N); 177,8 (C_{ar}-OH)

5.4 Synthese der Silicium-, Germanium- und Zinnkomplexe

5.4.1 Synthese der Komplexe mit Liganden vom Typ Natrium-*N*-salicyliden-aminosäure



K18 $E = \text{Si}$, $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, $R^2 = \text{Ph}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{SSi}$

In einem Reaktionskolben mit Tropftrichter werden 0,67 g **L7** (2,43 mmol) in 40 ml THF gelöst. Der Ligand löst sich teilweise auf. Nach Zugabe von 0,37 g NEt_3 (3,65 mmol, 50 % Überschuss) wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Bei dieser Temperatur erfolgt mittels Tropftrichter das Zutropfen von 0,63 g SiCl_2Ph_2 (2,50 mmol, 3 % Überschuss), gelöst in 20 ml THF. Durch Bildung eines Niederschlages entsteht eine gelbe Suspension, die weitere 30 min bei 0 °C gerührt wird. Nachdem sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird diese noch 20 h gerührt. Die gelbe Suspension wird filtriert und der weiße Rückstand mit 2 x 5 ml THF gewaschen. Das hellgelbe Filtrat wird vollständig im Vakuum eingengt und bei ca. 100 °C getrocknet. Der Rückstand wird in 3 ml CDCl_3 gelöst. Nach Durchführung der NMR-Spektroskopie wird die Lösung mit 0,5 ml *n*-Hexan versetzt und bei Raumtemperatur gelagert. Es entstehen gelbe Kristalle, die abfiltriert und mit wenigen Millilitern *n*-Hexan gewaschen werden. Die Trocknung der Zielverbindung erfolgt im Vakuum bei Raumtemperatur.

$M_{\text{ber.}} = 433,604$

Ausbeute: 0,55 g (52,1 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 140-144 °C Zersetzung teilweise erfolgt

178-182 °C Kristalle komplett geschmolzen

EA in %:	berechnet:	C 66,48	H 5,35	N 3,23	S 7,40
	gefunden:	C 65,86	H 5,31	N 3,34	S 7,50

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): δ [ppm] = -99,1

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 1,96 – 2,64 (m, 7, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$); 4,51 (m, 1, CH-COO); 6,93 – 7,99 (m, 14, H_{ar}); 8,58 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 15,1 (S-CH₃); 29,2 (S-CH₂-CH₂); 33,3 (S-CH₂-CH₂); 65,5 (CH-COO); 116,4; 120,0; 121,3; 127,6; 127,7; 129,7; 133,5; 136,9; 137,1; 138,0; 139,0; 140,4 (C_{ar}); 165,0 (C_{ar} -O); 170,4 (COO); 170,9 (CH=N)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, ν_{rot} = 4 bzw. 1,5 kHz): δ [ppm] = -94,5; -97,2

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; c = 0,369 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
395	3618
289	11245

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K24 E = Sn, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ (Vorschrift [147])

In einem Reaktionskolben mit Tropftrichter werden 0,52 g **L1** (2,59 mmol) in 50 ml abs. MeOH gelöst. Die gelbe Lösung wird auf ca. 60 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur erfolgt über den Tropftrichter die Zugabe von 0,57 g SnCl_2Me_2 (2,59 mmol), gelöst in 50 ml abs. MeOH. Diese gelbe Reaktionslösung wird anschließend 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml heißem *n*-Hexan gewaschen und danach mit 20 ml CHCl_3 versetzt. Diese gelbe Suspension wird 20 min gerührt und filtriert. Der gelbliche Rückstand wird mit 4 x 5 ml CHCl_3 gewaschen. Das Filtrat wird erneut vollständig im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in heißem abs. MeOH gelöst. Aus dieser Lösung kristallisiert die Zielverbindung bei ca. 3 °C aus.

An einem Komplexmolekül koordiniert ein Molekül MeOH, wodurch sich die Summenformel von $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Sn}$ ergibt.

$M_{\text{ber.}} = 357,981 \text{ g/mol}$

(ohne Me H $\rightarrow \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{Sn}$, $M_{\text{ber.}} = 325,939 \text{ g/mol}$)

Ausbeute: 0,48 g (51,8 %) gelbe Kristalle (bezogen auf $C_{12}H_{17}NO_4Sn$)

Schmelzpunkt: 188-192 °C (ab 91 °C werden die Kristalle dunkel)

EA in %: berechnet (ohne MeOH): C 40,54 H 4,02 N 4,30

berechnet (mit MeOH): C 40,26 H 4,79 N 3,91

gefunden: C 38,74 H 4,50 N 3,85

$$^{119}\text{Sn-NMR (CDCl}_3, 149 \text{ MHz): } \delta [\text{ppm}] = -158,9 \text{ (br)}$$

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 0,81 (s, 6, Sn-CH₃); 1,40 (s, 1, CH₃-OH); 3,46 (s, 3, CH₃-OH); 4,34 (s, 2, CH₂); 6,72 – 7,43 (mm, 4, H_{ar}); 8,35 (s, 1, CH=N)

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 2,6 (2 Sn-CH₃); 50,6 (CH₃-OH); 57,4 (CH₂); 117,1; 117,3; 122,7; 135,3; 137,7 (5 C_{ar}); 168,5 (CH=N); 171,3 (C_{ar}-O); 172,4 (COO)

$$^{119}\text{Sn-CP/MAS-NMR (149 MHz, } \nu_{\text{rot}} = 15 \text{ bzw. } 13 \text{ kHz): } \delta [\text{ppm}] = -297,7$$
UV/Vis (CHCl₃; c = 0,361 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
393	4679
285	11481

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K25 E = Sn, R¹ = CH₃, R² = CH₃

Synthese analog **K24** ^[42 b)]:

Ansatz: 1,02 g **L3** (4,74 mmol) in 50 ml abs. MeOH

1,04 g SnCl_2Me_2 (4,74 mmol) in 30 ml abs. MeOH

Durch die Bildung eines Trimers erhält man die Summenformel $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_9\text{Sn}_3$.

$$M_{\text{ber.}} = 1019,898 \text{ g/mol}$$

Ausbeute: 0,15 g (9,3 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 203-206 °C

EA in %: berechnet: C 42,40 H 4,45 N 4,12

gefunden: C 42,17 H 4,49 N 4,10

$$^{119}\text{Sn-NMR (CDCl}_3, 186 \text{ MHz): } \delta [\text{ppm}] = -165,0 \text{ (br)}$$

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 0,73 (s, 3, Sn-CH₃); 0,94 (s, 3, Sn-CH₃); 1,65 (d, 3, CH-CH₃, ³J_{HH} = 7,3 Hz); 4,19 (m, 1, CH-CH₃); 6,77 (m, 1, H_{ar}); 6,80 (m, 1, H_{ar}); 7,20 (m, 1, H_{ar}); 7,44 (m, 1, H_{ar}); 8,36 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ [ppm] = 1,1 (Sn-CH₃); 1,8 (Sn-CH₃); 22,6 (CH-CH₃); 63,9 (CH-COO); 117,2; 117,5; 122,7; 135,4; 137,9 (5 C_{ar}); 168,8 (CH=N); 172,2 (C_{ar}-O); 174,0 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 0,68$ g/ 100 ml CHCl_3)

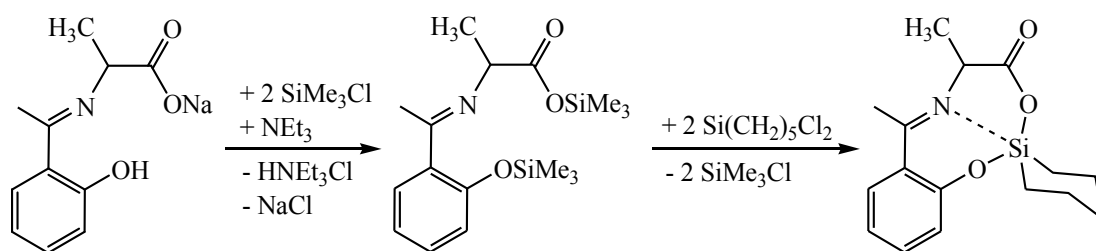
UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,163$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ε [l \cdot mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
393	13782
279	24992

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

5.4.2 Synthese des Siliciumkomplexes mit Natrium-*N*-[1-(2-Hydroxyphenyl)ethyliden]alanin

K30, C₁₆H₂₁NO₃Si



In einem Reaktionskolben wird 1,12 g **L4** (4,89 mmol) vorgelegt. Über eine Spritze wird zunächst 30 ml THF und anschließend 0,64 g NEt_3 (6,36 mmol, 30 % Überschuss) zugegeben, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Über ein Septum erfolgt die Zugabe von 1,27 g SiClMe_3 (11,74 mmol, 20 % Überschuss) gelöst in 5 ml THF. Es entsteht ein weißer Niederschlag und das Reaktionsgemisch wird blass-gelblich. Die Suspension wird 1 h bei 50 °C gerührt und anschließend filtriert. Der weiße Rückstand wird mit 10 ml THF gewaschen. Das gewonnene Filtrat wird im Vakuum vollständig eingeeengt und bei annähernd 100 °C getrocknet, wobei eine hellgelbe Flüssigkeit (1,47 g, 4,18 mmol) zurückbleibt. Das flüssige Zwischenprodukt wird in 20 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur über ein Septum mit 0,71 g $\text{SiCl}_2(\text{CH}_2)_5$ (4,18 mmol), gelöst in 5 ml THF, versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Die hellgelbe Suspension wird 20 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der weiße Rückstand wird mit 5 ml THF gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig eingeeengt und der grau-braune

Rückstand getrocknet. Dieser Rückstand wird in 8 ml CHCl_3 gelöst und mit 5 ml *n*-Hexan versetzt. Aus dieser Reaktionslösung fällt ein gelber kristalliner Feststoff aus. Das Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

$$M_{\text{ber.}} = 303,434 \text{ g/mol}$$

Ausbeute: 0,57 g (44,9 %) weiß-gelbliche Kristalle

Schmelzpunkt: 159-162 °C

EA in %: berechnet: C 63,33 H 6,98 N 4,62

gefunden: C 61,52 H 7,24 N 4,50

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): δ [ppm] = -67,0

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 1,49 (m, 3, $\text{CH}-\underline{\text{CH}}_3$); 0,49 – 1,87 (mm, 10H, CH_2); 2,47 (s, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$); 4,30 (m, 1, $\text{CH}-\text{COO}$); 6,94 (m, 1, H_{ar}); 7,00 (m, 1, H_{ar}); 7,41 (m, 1, H_{ar}); 7,51 (m, 1, H_{ar})

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 17,2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}=\text{N}$); 17,9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 19,5 ($\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 24,8; 25,1; 28,8 (3 CH_2); 56,6 ($\underline{\text{C}}\text{H}-\text{COO}$); 119,5; 120,0; 121,1; 127,6; 134,5 (5 C_{ar}); 157,9 ($\text{CH}=\text{N}$); 170,5 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$); 171,3 (COO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2,97^\circ$ (c = 101 mg/ 100 ml CHCl_3)

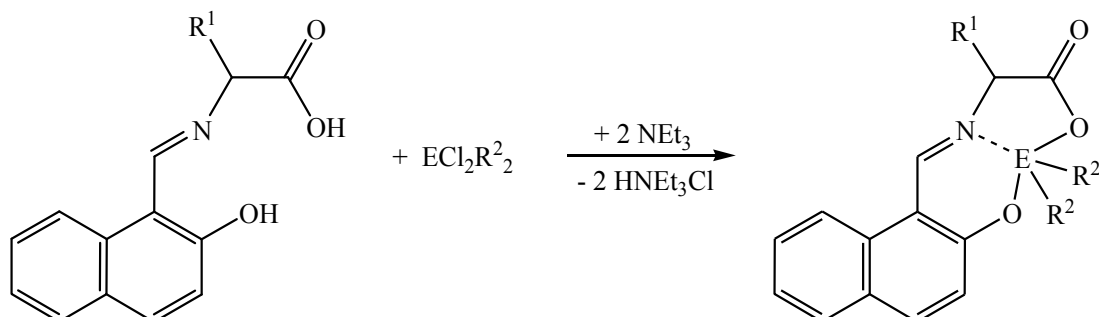
UV/Vis (CHCl_3 ; c = 0,333 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
327	1034
265	5054

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

5.4.3 Synthese der Komplexe mit Liganden vom Typ *N*-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)amino-säure

5.4.3.1 Pentakoordinierte Komplexe



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Reaktionskolben mit Tropftrichter wird der Ligand vorgelegt. Über eine Spritze wird zuerst THF und anschließend Triethylamin zugegeben. Die Lösung bzw. Suspension wird auf 0 °C gekühlt. Das Silan wird in THF gelöst und über den Tropftrichter langsam zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird ca. 15 min bei 0 °C und nach der Erwärmung auf Raumtemperatur mehrere Tage gerührt. Danach wird das ausgefallene Salz Triethylammoniumchlorid über eine G4-Fritte abfiltriert und der Filtrückstand mit 2 bzw. 3 x 10 ml THF gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig eingeeengt und der Rückstand mit 3 ml CDCl₃ versetzt. Diese NMR-Lösung wird nach Aufnahme der Spektren mit *n*-Hexan versetzt, wodurch die Bildung von Kristallen einsetzt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die eingesetzten Stoffmengen werden für die nachfolgenden Verbindungen separat angegeben.

K38 E = Si, R¹ = H, R² = CH₃, C₁₅H₁₅NO₃Si

Ansatz: 0,80 g **L19** (3,49 mmol) in 30 ml THF

0,47 g SiCl₂Me₂ (3,66 mmol) in 20 ml THF

1,06 g NEt₃ (50 % Überschuss, 10,47 mmol)

M_{ber.} = 285,375 g/mol

Ausbeute: 0,42 g (42,2 %) orangefarbene Kristalle

Schmelzpunkt: 168-172 °C Zersetzung

203 °C restliche Kristalle vollständig geschmolzen

EA in %: berechnet: C 63,13 H 5,30 N 4,91

gefunden: C 62,98 H 5,35 N 4,87

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): δ [ppm] = -64,2

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = -0,01 (s, 3, CH_3); 0,43 (s, 3, CH_3); 4,44 (s, 2, CH_2); 6,98 (m, 1, H_{ar}); 7,43 (m, 1, H_{ar}); 7,62 (m, 1, H_{ar}); 7,76 (m, 1, H_{ar}); 7,97 (m, 1, H_{ar}); 9,09 (s, 1, $\text{CH}=\text{N}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = -0,1 (CH_3); 3,4 (CH_3); 57,0 (CH_2); 108,6 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}=\text{N}$); 118,4; 122,3; 124,8; 127,3; 129,6; 129,7; 132,0; 142,0 (8 C_{ar}); 164,0 ($\text{CH}=\text{N}$); 168,4 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$); 168,8 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, ν_{rot} = 5 bzw. 2,4 kHz): δ [ppm] = -66,2; -67,1

UV/Vis (CHCl_3 ; c = 0,397 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
400	2950
354	3142
312	3251
291	3781

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K40 E = Si, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ und Ph, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$

Ansatz: 0,73 g **L19** (3,18 mmol) in 30 ml THF

0,64 g SiCl_2MePh (5 % Überschuss, 3,34 mmol) in 20 ml THF

0,97 g NEt_3 (50 % Überschuss, 9,54 mmol)

Bei dieser Verbindung kristallisiert neben drei Komplexmolekülen noch ein Molekül CHCl_3 aus, daher erhält man eine Summenformel von $\text{C}_{61}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{O}_9\text{Cl}_3\text{Si}_3$.

$M_{\text{ber.}} = 1161,716 \text{ g/mol}$

(ohne $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$, $M_{\text{ber.}} = 347,446 \text{ g/mol}$)

Ausbeute: 0,33 g (26,8 %) gelber Feststoff (bezogen auf $\text{C}_{61}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{O}_9\text{Cl}_3\text{Si}_3$)

Schmelzpunkt: ab 136 °C entsteht Flüssigkeitsfilm über gelbe Kristalle

192-194 °C restliche Kristalle vollständig geschmolzen

EA in %: berechnet (ohne CHCl₃): C 69,14 H 4,93 N 4,03
 berechnet (mit CHCl₃): C 63,07 H 4,51 N 3,62
 gefunden: C 63,05 H 4,52 N 3,70

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 79,5 MHz): δ [ppm] = -81,0

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 0,66 (s, 6, CH₃); 4,47 (m, 2, CH₂);
 7,11 - 8,06 (mm, 11, H_{ar}); 9,15 (s, 1, CH=N)

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ [ppm] = 4,6 (CH₃); 57,2 (CH₂); 108,8 (C_{ar}-CH=N);
 118,5; 122,2; 125,1; 127,6; 127,7; 129,7; 129,8; 129,9; 132,0; 136,1; 138,5; 142,6
 (14 C_{ar}, Signale bei 127,7 und 136,1 für je zwei äquivalente C_{ar}); 164,4 (CH=N);
 168,3 (C_{ar}-O); 169,0 (COO)

$[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ (c = 0,2 g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (DMSO; c = 0,403 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
402	5883
338	6960
264	7676

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K41 E = Si, R¹ = CH₂-Ph, R² = CH₃, C₂₂H₂₁NO₃Si

Ansatz: 0,50 g L21 (1,57 mmol) in 30 ml THF

0,21 g SiCl₂Me₂ (1,65 mmol) in 20 ml THF

0,48 g NEt₃ (50 % Überschuss, 4,71 mmol)

M_{ber.} = 375,500 g/mol

Ausbeute: 0,29 g (49,2 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 138-141 °C

EA in %: berechnet: C 70,37 H 5,64 N 3,73
 gefunden: C 67,07 H 5,35 N 3,65

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 79,5 MHz): δ [ppm] = -65,5

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 0,24 (s, 3, CH₃); 0,46 (s, 3, CH₃); 3,07 (dd,
 1, CH₂, ³J_{HH} = 10,0 Hz, ²J_{HH} = 13,8 Hz); 3,64 (dd, 1, CH₂, ³J_{HH} = 2,8 Hz,
²J_{HH} = 13,8 Hz); 4,34 (dd, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 2,8 Hz, ³J_{HH} = 10,0 Hz); 6,96 (d, 1,
 H_{ar}, ³J_{HH} = 9,1 Hz); 7,14 – 7,48 (mm, 8, H_{ar}); 7,71 (d, 1, H_{ar}, ³J_{HH} = 7,4 Hz); 7,95 (d,
 1, H_{ar}, ³J_{HH} = 9,1 Hz); 8,15 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 2,4 (CH_3); 5,0 (CH_3); 41,1 (CH_2); 69,5 (CH-COOH); 108,0 ($\text{C}_{\text{ar-CH=N}}$); 118,1; 122,3; 124,7; 127,3; 127,8; 128,9; 129,2; 129,3; 129,6; 130,0; 132,1; 135,2 (12 C_{ar} , Signale bei 129,2 und 130,0 für je zwei äquivalente C_{ar}); 164,0 (CH=N); 168,9 ($\text{C}_{\text{ar-OH}}$); 170,7 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 5$ bzw. 2,4 kHz): δ [ppm] = -71,1

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -560,2^\circ$ ($c = 0,2$ g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,393$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ϵ [l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
389	5173
354	5234
254	11382

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K43 E = Si, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$

Ansatz: 1,00 g **L20** (4,11 mmol) in 30 ml THF

0,56 g SiCl_2Me_2 (4,32 mmol) in 20 ml THF

1,25 g NEt_3 (50 % Überschuss, 12,33 mmol)

$M_{\text{ber.}} = 299,402$ g/mol

Ausbeute: 0,51 g (41,4 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 155-160 °C Zersetzung, Kristalle werden rot

176-178 °C restliche Kristalle vollständig geschmolzen

EA in %: berechnet: C 64,19 H 5,72 N 4,68

gefunden: C 63,66 H 5,69 N 4,54

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): δ [ppm] = -66,1

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 0,29 (s, 3, Si-CH_3); 0,57 (s, 3, Si-CH_3); 1,70 (d, 3, CH-CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz); 4,37 (m, 1, CH-CH_3); 6,97 (m, 1, H_{ar}); 7,42 (m, 1, H_{ar}); 7,61 (m, 1, H_{ar}); 7,75 (m, 1, H_{ar}); 7,98 (m, 1, H_{ar}); 8,01 (m, 1, H_{ar}); 9,12 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 2,4 (Si-CH_3); 5,1 (Si-CH_3); 21,1 (CH-CH_3); 63,2 (CH-COO); 108,9 ($\text{C}_{\text{ar-CH=N}}$); 118,7; 122,2; 124,8; 127,3; 129,6; 129,7; 132,2; 141,9 (8 C_{ar}); 163,8 (CH=N); 168,6 ($\text{C}_{\text{ar-O}}$); 171,8 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 5$ bzw. 2 kHz): δ [ppm] = -67,4

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 0,8$ g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,199 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda \text{ [nm]}$	$\varepsilon \text{ [l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
407	4955
346	5970
315	5043
301	4866
251	13020

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K49 E = Si, $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, $R^2 = \text{CH}_3$, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{SSi}$

Ansatz: 1,85 g **L26** (6,10 mmol) in 60 ml THF

0,83 g SiCl_2Me_2 (5 % Überschuss, 6,10 mmol) in 40 ml THF

1,85 g NEt_3 (50 % Überschuss, 18,3 mmol)

$M_{\text{ber.}} = 359,522 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,81 g (36,9 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 141-143 °C

EA in %:	berechnet:	C 60,13	H 5,89	N 3,90	S 8,92
	gefunden:	C 59,99	H 5,90	N 3,97	S 8,75

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , 79,5 MHz): $\delta \text{ [ppm]} = -65,3$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta \text{ [ppm]} = 0,39$ (s, 3, Si- CH_3); 0,73 (s, 3, Si- CH_3); 2,25 (s, 3, S- CH_3); 2,22 – 2,95 (mm, 4, CH_2); 4,66 (m, 1, CH-COO); 7,12 – 8,15 (m, 6, H_{ar}); 9,34 (s, 1, CH=N)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta \text{ [ppm]} = 1,8$ (Si- CH_3); 5,2 (Si- CH_3); 15,0 (S- CH_3); 29,4 (S- CH_2CH_2); 33,5 (S- CH_2); 65,5 (CH-COO); 108,9 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$); 118,5; 122,4; 124,9; 127,4; 129,8; 132,3; 142,1 (8 C_{ar} , ein Signal für zwei äquivalente C_{ar}); 164,4 (CH=N); 169,0 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$); 171,1 (COO)

$^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 5$ bzw. 2 kHz): $\delta \text{ [ppm]} = -68,2$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 1 \text{ g/100 ml CHCl}_3$)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,362 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda \text{ [nm]}$	$\varepsilon \text{ [l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
413	8545
345	8924
303	2946
258	11618

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

Keine Daten aus Röntgenkristallstrukturanalyse vorhanden, da diese eine schlechte Qualität hatte.

K49_MeI – Methylierung von K49 mittels MeI

0,16 g **K49** (0,45 mmol) werden in 5 ml THF gelöst. Diese gelbe Lösung wird mit 0,5 ml MeI (0,77 g, 5,4 mmol) versetzt und mehrere Tage bei ca. 3 °C gelagert. Es entsteht ein gelber Feststoff. Das Zielprodukt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wird weiterhin bei ca. 3 °C gelagert, wodurch weitere Kristalle der Zielverbindung gewonnen werden.

Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül THF aus, wodurch sich die Summenformel **C₂₃H₃₂INO₄SSi** ergibt.

$M_{\text{ber.}} = 573,564 \text{ g/mol}$

(ohne THF \rightarrow C₁₉H₂₄INO₃SSi, $M_{\text{ber.}} = 501,457 \text{ g/mol}$)

Ausbeute: 0,21 g (81,4 %) gelbe Kristalle (bezogen auf C₂₃H₃₂INO₄SSi)

Schmelzpunkt: 107-111 °C Zersetzung

250 °C restliche Kristalle geschmolzen

EA in %:	berechnet (ohne THF):	C	45,51	H	4,82	N	2,79	S	6,39
	berechnet (mit THF):	C	48,16	H	5,62	N	2,44	S	5,59
	gefunden:	C	47,49	H	5,44	N	2,41	S	5,82

Die NMR-Spektren in Lösung enthalten Signale für zwei Siliciumkomplexmoleküle, weshalb die Bezeichnung M1 und M2 verwendet wird.

²⁹Si-NMR (DMSO): δ [ppm] = -68,3 (M1); -68,8 (M2)

¹H-NMR (DMSO): δ [ppm] = 0,12 (s, 3, Si-CH₃, M1); 0,16 (s, 3, Si-CH₃, M2); 0,48 (s, 3, Si-CH₃, M1); 0,52 (s, 3, Si-CH₃, M2); 1,76 (m, 4, THF, O-(CH₂-CH₂)₂); 2,05 (s, 3, S-CH₃); 2,91 (s, 3, S-CH₃, M1); 2,92 (s, 3, S-CH₃, M2); 3,60 (m, 4, THF, O-(CH₂-CH₂)₂); 2,10 – 3,56 (mm, 8, CH₂, M1 und M2); 4,62 (t, 1, CH-COO, M1, ³J_{HH} = 6,6 Hz); 4,70 (t, 1, CH-COO, M2, ³J_{HH} = 6,9 Hz); 7,04 – 8,36 (mm, 12, H_{ar}, M1 und M2); 9,63 (s, 1, CH=N, M1); 9,63 (s, 1, CH=N, M2)

¹³C-NMR (DMSO): δ [ppm] = 2,0 (Si-CH₃, M1); 2,1 (Si-CH₃, M2); 5,6 (Si-CH₃, M1); 5,6 (Si-CH₃, M2); 14,5 (S-CH₃); 24,0 (S-CH₃, M1); 24,2 (S-CH₃, M2); 25,0 (THF, O-(CH₂-CH₂)₂); 28,4 (CH₂, M1); 28,6 (CH₂, M2); 33,9 (CH₂, M1); 37,7 (CH₂, M2); 64,1 (CHCOO, M1); 65,2 (CHCOO, M2); 66,9 (THF, O-(CH₂-CH₂)₂); 108,9

($\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$, M1); 109,0 ($\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$, M2); 120,2; 120,3; 121,7; 121,7; 124,5; 124,7; 127,0; 129,1; 129,2; 129,3; 129,4; 132,2; 132,2; 141,3; 141,8 (16 C_{ar} , M1 und M2, zwei Signale überlagern sich bei 127,0); 166,9 (CH=N , M1); 167,2 (CH=N , M2), 167,8 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$, M1); 168,5 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$, M1); 169,5 (COO , M1); 170,2 (COO , M2)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 1 \text{ g/100 ml DMSO}$)

UV/Vis (DMSO; $c = 0,349 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda [\text{nm}]$	$\epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$
406	10236
341	10691

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K51 E = Si, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ und Ph, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Si}$

Ansatz: 1,51 g **L20** (6,21 mmol) in 30 ml THF

1,25 g SiCl_2MePh (50 % Überschuss, 6,52 mmol) in 20 ml THF

1,88 g NEt_3 (50 % Überschuss, 18,63 mmol)

In der Struktur kommt auf zwei Si-Komplexmoleküle ein Molekül CHCl_3 , daher ergibt sich die Summenformel von $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2\text{Cl}_3$.

$M_{\text{ber.}} = 842,324 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 1,29 g (49,3 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 116-119 °C

EA in %: berechnet: C 61,32 H 4,67 N 3,33

gefunden: C 61,93 H 4,67 N 3,54

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): $\delta [\text{ppm}] = -82,7$

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta [\text{ppm}] = 0,55$ (s, 3, Si-CH_3); 1,53 (d, 3, CH-CH_3 ,

$^3J_{\text{HH}} = 7,4 \text{ Hz}$); 4,40 (m, 1, CH-COO); 7,11 – 8,06 (mm, 11, H_{ar}); 9,18 (d, 1, CH=N ,

$^2J_{\text{HN}} = 30,0 \text{ Hz}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): $\delta [\text{ppm}] = 3,6$ (CH_3); 20,7 (CH-CH_3), 63,3 (CH-COO); 108,8 ($\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$); 118,5; 122,2; 125,1; 127,6; 127,7; 129,6; 129,8; 129,9; 132,1; 136,2; 139,5; 142,4 (13 C_{ar}); 163,7 (CH=N); 168,7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$); 171,7 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 4$ bzw. 1,75 kHz): $\delta [\text{ppm}] = -83,7$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 1 \text{ g/100 ml CHCl}_3$)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,369 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda \text{ [nm]}$	$\varepsilon \text{ [l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
414	9070
346	11851
304	4043
262	13779

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K52 E = Si, $R^1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_3$ und Ph, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$

Ansatz: 1,22 g **L21** (3,82 mmol) in 30 ml THF

0,77 g SiCl_2Me_2 (4,01 mmol) in 15 ml THF

1,16 g NEt_3 (50 % Überschuss, 11,46 mmol)

$M_{\text{ber.}} = 437,571 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 1,08 g (64,7 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 185-187 °C

EA in %: berechnet: C 74,11 H 5,30 N 3,20

gefunden: C 73,43 H 5,17 N 3,29

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): $\delta \text{ [ppm]} = -81,9$

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta \text{ [ppm]} = 0,56 \text{ (s, 3, Si-CH}_3\text{)}; 3,19 \text{ (dd, 1, CH}_2\text{, , } ^3J_{\text{HH}} = 9,4 \text{ Hz, } ^2J_{\text{HH}} = 14,0 \text{ Hz)}; 3,68 \text{ (dd, 1, CH}_2\text{, , } ^3J_{\text{HH}} = 3,7 \text{ Hz, } ^2J_{\text{HH}} = 14,0 \text{ Hz)}; 4,43 \text{ (dd, 1, CH-COO, } ^3J_{\text{HH}} = 3,7 \text{ Hz, } ^3J_{\text{HH}} = 9,4 \text{ Hz)}; 7,08 - 8,00 \text{ (mm, 16, H}_{\text{ar}}\text{)}; 8,26 \text{ (s, 1, CH=N)}$

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta \text{ [ppm]} = 5,2 \text{ (Si-CH}_3\text{)}; 41,2 \text{ (CH}_2\text{)}; 69,1 \text{ (CH-COO)}; 108,2 \text{ (C}_{\text{ar}}\text{-CH=N)}; 118,1; 122,0; 124,7; 127,3; 127,7; 129,2; 129,3; 129,4; 129,5; 130,0; 131,9; 134,8; 135,7; 138,1; 142,3 \text{ (20 C}_{\text{ar}}\text{, Signale bei 127,4, 129,2, 130,0 und 135,7 für je zwei äquivalente C}_{\text{ar}}\text{)}; 164,3 \text{ (CH=N)}; 168,9 \text{ (C}_{\text{ar}}\text{-O)}; 170,4 \text{ (COO)}$

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 5$ bzw. 2 kHz): $\delta \text{ [ppm]} = -82,5$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 1 \text{ g/100 ml CHCl}_3$)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,411 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda \text{ [nm]}$	$\varepsilon \text{ [l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
426	8379
415	12379
346	10609
291	4214
264	11359

IR-Daten siehe beiliegende DVD.

K53 E = Si, R¹ = CH₃, R² = CH=CH₂, C₁₈H₁₇NO₃Si

Ansatz: 1,03 g **L20** (4,23 mmol) in 20 ml THF

0,72 g SiCl₂Vin₂ (90 %ige Lösung, 10 % Überschuss, 4,65 mmol) in 10 ml THF

1,11 g NEt₃ (30 % Überschuss, 11,00 mmol)

M_{ber.} = 323,424 g/mol

Ausbeute: 0,91 g (66,4 %) gelb-orangefarbene Kristalle

Schmelzpunkt: 170-172 °C

EA in %: berechnet: C 66,85 H 5,30 N 4,33

gefunden: C 66,44 H 5,28 N 4,34

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 79,5 MHz): δ [ppm] = -101,9

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 1,69 (d, 3, CH-CH₃, ³J_{HH} = 7,3 Hz); 4,39 (dq, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 7,3 Hz, ²J_{HN} = 1,0 Hz); 5,96 – 6,19 (mm, 6, H_{Vinyl}); 7,13 – 8,07 (mm, 6, H_{ar}); 9,13 (s, 1, CH=N)

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ [ppm] = 20,9 (CH-CH₃), 63,0 (CH-COO); 109,0 (C_{ar}-CH=N); 118,7; 122,0; 125,1; 127,5; 129,8; 129,9; 132,2; 137,6; 137,7; 137,8; 139,1; 142,4 (8 C_{ar}, 2 Si-CH=CH₂); 163,8 (CH=N); 168,7 (C_{ar}-O); 172,0 (COO)

²⁹Si-CP/MAS-NMR (79,5 MHz, ν_{rot} = 5 bzw. 1,5 kHz): δ [ppm] = -102,0; -104,4

[α]_D²⁰ = 0° (c = 1 g/ 100 ml CHCl₃)

UV/Vis (CHCl₃; c = 0,433 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
412	7271
345	9035
303	2796
261	10702

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K55 $E = Si$, $R^1 = Ph$, $R^2 = CH=CH_2$, $C_{23}H_{19}NO_3Si$

Ansatz: 1,14 g **Naph-Phegly** ^[50, Ligand 1d] (3,73 mmol) in 30 ml THF

0,70 g $SiCl_2Vin_2$ (90 %ige Lösung, 10 % Überschuss, 4,10 mmol) in 15 ml THF

0,98 g NEt_3 (30 % Überschuss, 9,70 mmol)

$M_{ber.} = 385,495$ g/mol

Ausbeute: 0,55 g (38,2 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 186-188 °C

EA in %: berechnet: C 71,66 H 4,97 N 3,63

gefunden: C 71,11 H 4,86 N 3,78

^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, 79,5 MHz): δ [ppm] = -101,2

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ [ppm] = 5,34 (s, 1, CH-COO); 6,06 – 6,23 (m, 6, H_{vinyl}); 7,13 – 8,05 (m, 11, H_{ar}); 9,01 (d, 1, CH=N, $^2J_{HN} = 2,5$ Hz)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 126 MHz): δ [ppm] = 70,4 (\underline{CH} -COO); 109,0 (\underline{C}_{ar} -CH=N); 118,6; 121,9; 125,1; 127,5; 128,1; 129,1; 129,4; 129,8; 132,1; 136,8; 137,6; 138,1; 138,2; 139,1; 143,0 (8 C_{ar} (Naph), 6 C_{ar} (Ph, Signale bei 128,1 und 129,4 für je zwei äquivalente C_{ar}), 4 C_{vinyl} , zwei Signale überlagern sich bei 129,8); 165,7 (CH=N); 169,2 (C_{ar} -O); 169,7 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{rot} = 5$ bzw. 1,5 kHz): δ [ppm] = -104,6

$[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml $CHCl_3$)

UV/Vis ($CHCl_3$; c = 0,415 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
418	6334
350	7153
303	2398
258	10267

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K56 $E = Si$, $R^1 = CH_2CH(CH_3)_2$, $R^2 = CH_3$, $C_{19}H_{23}NO_3Si$

Ansatz: 1,19 g **L27** (4,17 mmol) in 30 ml THF

0,57 g $SiCl_2Me_2$ (4,38 mmol) in 15 ml THF

1,27 g NEt_3 (50 % Überschuss, 12,51 mmol)

$M_{ber.} = 341,483$ g/mol

Ausbeute: 0,91 g (60,8 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 136-158 °C (gelbe Kristalle werden orangefarben, Zersetzung tritt ein)

EA in %: berechnet: C 66,83 H 6,79 N 4,10
 gefunden: C 66,72 H 6,75 N 4,24

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): δ [ppm] = -65,6

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 0,24 (s, 3, Si-CH₃); 0,62 (s, 3, Si-CH₃); 1,03 (m, 6, CH(CH₃)₂); 1,70 – 2,04 (mm, 3, CH₂-CH(CH₃)₂); 4,26 (m, 1, CH-COO); 7,00 – 8,01 (mm, 6, H_{ar}); 8,93 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ [ppm] = 1,6 (Si-CH₃); 5,2 (Si-CH₃); 22,1; 22,9 (CH₃-CH-CH₃); 24,0 (CH₃-CH-CH₃); 44,4 (CH₂); 66,6 (CH-COO); 108,9 (C_{ar}-CH=N); 118,5; 122,5; 124,9; 127,5; 129,7; 129,9; 132,3; 141,8 (8 C_{ar}); 163,2 (CH=N); 168,9 (C_{ar}-O); 171,5 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, ν_{rot} = 5 bzw. 2 kHz): δ [ppm] = -68,7

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; c = 0,439 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
411	9152
341	7189
338	6925
303	2565
260	10299

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K60 E = Sn, R¹ = H, R² = CH₃

Ansatz: 1,25 g **L19** (5,45 mmol) in 40 ml THF

1,20 g SnCl_2Me_2 (5,45 mmol) in 10 ml THF

1,43 g NEt_3 (50 % Überschuss; 14,17 mmol)

Die Struktur weist neben einem trimeren Komplexmolekül noch zwei Moleküle CHCl_3 auf, daher ergibt sich die Summenformel von **C₄₇H₄₇Cl₆N₃O₉Sn₃**.

$M_{\text{ber.}} = 1366,753$ g/mol

(ohne $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Sn}$, $M_{\text{ber.}} = 375,999$ g/mol)

Ausbeute: 0,65 g (26,2 %) gelbe Kristalle (bezogen auf **C₄₇H₄₇Cl₆N₃O₉Sn₃**)

Schmelzpunkt/ Zersetzung: 87 °C Kristalle werden dunkler, teilweise geschmolzen

114-116 °C weitere Kristalle geschmolzen

226-228 °C Kristalle komplett geschmolzen

EA in %: berechnet (ohne CHCl₃): C 47,92 H 4,02 N 3,73

berechnet (mit CHCl₃): C 41,30 H 3,47 N 3,07

gefunden: C 42,29 H 3,87 N 3,37

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃, 149 MHz): δ [ppm] = -170,4

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 0,83 (s, 6, CH₃); 4,41 (s, 2, CH₂); 6,88 – 7,91 (mm, 6, H_{ar}); 7,26 (s, CHCl₃); 9,13 (s, 1, CH=N)

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 1,4 (2 CH₃); 57,8 (CH₂); 77,2 (CHCl₃); 108,2 (C_{ar}-CH=N); 118,3; 123,7; 124,5; 126,9; 128,8; 129,4; 133,7; 139,4 (8 C_{ar}); 166,3 (CH=N); 171,3 (C_{ar}-O); 171,9 (COO)

UV/Vis (CHCl₃; c = 0,200 mmol/l; d = 1 cm):

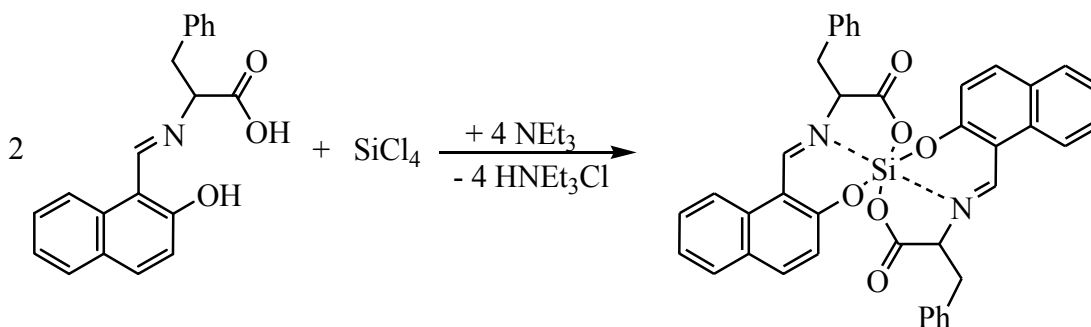
λ [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
410	5793
337	6522
256	13634

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

¹¹⁹Sn-CP/MAS-NMR-Spektrum zeigte bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz mehrere isotrope Signale, weshalb eine weitere Auswertung zur Bestimmung der Hauptbestandteile des Tensors nicht möglich war.

5.4.3.2 Hexakoordinierte Komplexe

K59



In einem Reaktionskolben mit Tropftrichter werden 1,04 g **L21** (3,26 mmol) in 30 ml THF suspendiert. Anschließend wird über eine Spritze 0,86 g (30 % Überschuss,

8,48 mmol) Triethylamin zugegeben, wodurch sich der Niederschlag auflöst. Die gelbe Lösung wird auf 0 °C gekühlt. Über den Tropftrichter werden 0,29 g SiCl₄ (5 % Überschuss, 1,71 mmol) in 15 ml THF langsam zugetropft, wobei ein Niederschlag ausfällt. Die orangefarbene Suspension wird 30 min bei 0 °C und nach der Erwärmung auf Raumtemperatur mehrere Tage gerührt. Danach wird das ausgefallene Salz Triethylammoniumchlorid über eine G4-Fritte abfiltriert und der Filtrückstand mit 3 x 10 ml THF gewaschen. Das rote Filtrat wird im Vakuum auf 5 ml Gesamtvolumen eingengt und anschließend bei ca. 3 °C gelagert. Dabei fällt ein gelber nicht-kristalliner Feststoff aus. Der Feststoff wird abfiltriert, mit 2 x 3 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die aufgenommenen NMR-Spektren bestätigen die Bildung des gewünschten Produktes. Zudem bilden sich Kristalle aus der CDCl₃-Lösung, die für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet sind.

An einem Komplexmolekül koordiniert ein Molekül CHCl₃, wodurch sich die Summenformel von **C₄₁H₃₁Cl₃N₂O₆Si** ergibt.

$M_{\text{ber.}} = 782,152 \text{ g/mol}$

(ohne CHCl₃ → C₄₀H₃₀N₂O₆Si, $M_{\text{ber.}} = 662,774 \text{ g/mol}$)

Ausbeute: 0,69 g (63,9 %) gelber Feststoff (bezogen auf C₄₀H₃₀N₂O₆Si)

Schmelzpunkt: 300-304 °C

EA in %:	berechnet (ohne CHCl ₃):	C	72,49	H	4,56	N	4,23
	berechnet (mit CHCl ₃):	C	62,96	H	4,00	N	3,58
	gefunden:	C	71,18	H	5,21	N	3,95

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 79,5 MHz): δ [ppm] = -177,7

Die Ligandmoleküle sind chemisch äquivalent, wodurch im ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektrum nur Signale für ein Ligandmolekül auftreten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 1,84 (m, 4, THF, O(CH₂-CH₂)₂); 3,37 (t, 2, CH₂, ³J_{HH} = 12,6 Hz); 3,73 (m, 4, THF, O(CH₂-CH₂)₂); 4,47 (dd, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 3,6 Hz, ³J_{HH} = 11,7 Hz); 7,04 – 7,72 (mm, 11, H_{ar}); 7,93 (d, 1, CH=N, ³J_{HH} = 11,7 Hz)

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 25,6 (THF); 40,5 (CH₂); 67,9 (CH-COO); 68,7 (THF); 108,1 (C_{ar}-CH=N); 118,5; 121,6; 124,4; 127,7; 127,9; 128,9; 129,3; 129,4; 130,1; 132,3; 136,0; 140,2 (14 C_{ar}, Signale bei 129,4 und 130,1 für je zwei äquivalente C_{ar}); 162,1 (CH=N); 163,3 (C_{ar}-O); 169,8 (COO)

²⁹Si-CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 4$ bzw. 0,5 kHz): δ [ppm] = -178,6

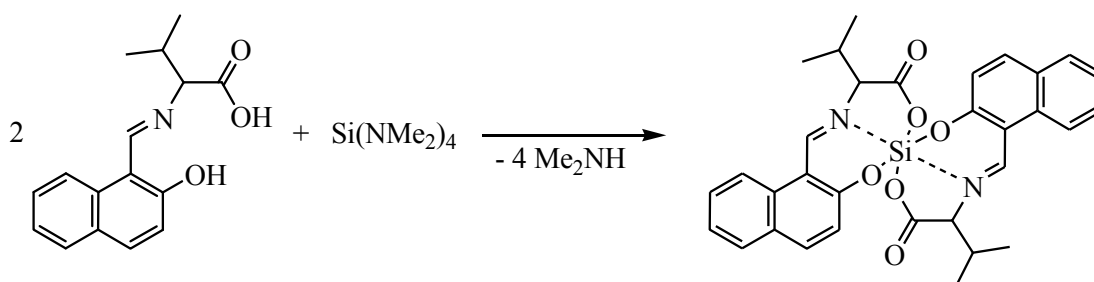
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml CHCl₃)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,0845 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda [\text{nm}]$	$\epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$
389	14849
345	18995
256	29013
242	25201

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K82, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}$



In einem Schlenkgefäß werden 0,15 g **L22** (0,55 mmol) in 15 ml DME gelöst. Anschließend wird über eine Spritze 0,06 g (0,28 mmol) Tetrakis(dimethylamino)silan zugegeben. Die gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur gelagert. Es entsteht ein kristalliner Feststoff (dünne, nadelförmige Kristalle). Die hellgelben Kristalle werden abfiltriert, mit 2 x 4 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$M_{\text{ber.}} = 566,686 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,12 g (75,0 %) hellgelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 355-357 °C Kristalle teilweise geschmolzen

restliche Kristalle bleiben bis 380 °C bestehen (höhere Temperaturen wurden mit Heiztischmikroskop nicht erreicht)

EA in %:	berechnet:	C 67,82	H 5,34	N 4,94
	gefunden:	C 68,26	H 5,74	N 4,72

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): $\delta [\text{ppm}] = -178,7$

Die Ligandmoleküle sind chemisch äquivalent, wodurch im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum nur Signale für ein Ligandmolekül auftreten. Zudem sind in den Spektren Signale für *n*-Hexan sichtbar, die nicht mit aufgelistet werden.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 1,31 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz); 1,33 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz); 2,58 (m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,21 (d, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz); 6,91 – 8,06 (mm, 6, H_{ar}); 9,19 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 19,2 (CH_3); 20,0 (CH_3); 33,7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 72,5 (CH-COO); 108,8 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$); 118,7; 121,7; 124,5; 127,7; 129,2; 129,5; 132,5; 140,1 (8 C_{ar}); 162,4 (CH=N); 163,6 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$); 169,4 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 2$ bzw. 0,38 kHz): δ [ppm] = -180,3

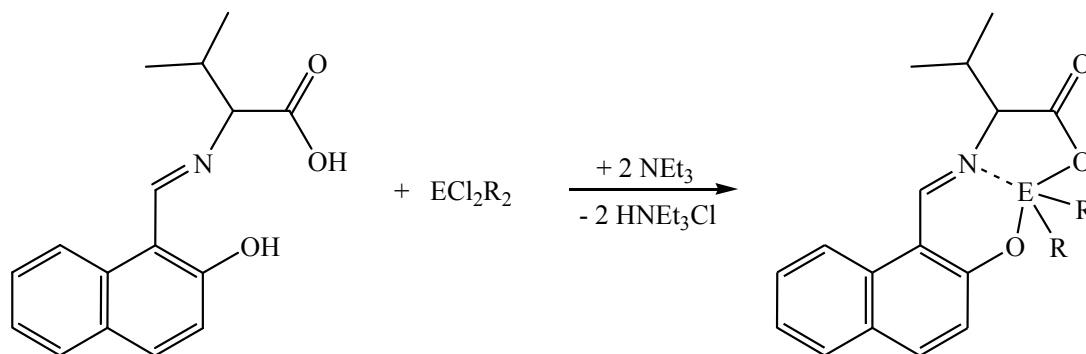
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 1$ g/ 100 ml DMSO)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,0812$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ε [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
390	18894
343	26684
257	41392

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

5.4.4 Komplexe mit L22



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Reaktionskolben mit Tropftrichter wird der Ligand **L22** vorgelegt. Über eine Spritze wird zuerst THF und anschließend Triethylamin zugegeben. Die klare gelbe Lösung wird auf 0 °C gekühlt. Die Elementhalogenidverbindung wird in THF gelöst und über den Tropftrichter langsam zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird ca. 30 min bei 0 °C und nach der Erwärmung auf Raumtemperatur mehrere Tage gerührt. Danach wird das ausgefallene Salz Triethylammoniumchlorid über eine G4-Fritte abfiltriert und der Filtrerrückstand mit

2 bzw. 3 x 10 ml THF gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig eingeeengt und der Rückstand mit 3 ml CDCl_3 versetzt.

Diese NMR-Lösung wird nach Aufnahme der Spektren mit *n*-Hexan versetzt, wodurch die Bildung von Kristallen einsetzt. Diese Kristalle können abfiltriert, mit wenigen Millilitern *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum abschließend getrocknet werden.

Die eingesetzten Stoffmengen werden für die nachfolgenden Verbindungen separat angegeben.

K62 E = Si, R = Et

Ansatz: 1,20 g **L22** (4,42 mmol) in 30 ml THF

0,70 g SiCl_2Et_2 (4,45 mmol) in 15 ml THF

1,16 g NEt_3 (30 % Überschuss, 11,46 mmol)

Die Struktur enthält neben zwei Si-Komplexmolekülen noch ein Molekül CHCl_3 , wodurch sich eine Summenformel von $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}_3\text{Si}_2$ ergibt.

$M_{\text{ber.}} = 830,398 \text{ g/mol}$

(ohne $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{Si}$, $M_{\text{ber.}} = 355,510 \text{ g/mol}$)

Ausbeute: 0,73 g (39,7 %) gelbe nadelförmige Kristalle (bezogen auf $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}_3\text{Si}_2$)

Schmelzpunkt: 141-145 °C Zersetzung der Ausgangskristalle (Gasblasenentwicklung sichtbar)

158-167 °C restliche Kristalle geschmolzen

EA in %: berechnet (ohne CHCl_3): C 67,57 H 7,09 N 3,94

berechnet (mit CHCl_3): C 59,30 H 6,19 N 3,37

gefunden: C 59,55 H 6,13 N 3,37

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): δ [ppm] = -67,3

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 0,73 (m, 4, Si- CH_2); 0,84 (m, 6, Si- CH_2 - CH_3); 1,12 – 1,17 (mm, 6, CH(CH_3) $_2$); 2,35 (m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,03 (d, 1, CH-COO, $^3J_{\text{HH}} = 5,4 \text{ Hz}$); 7,02 – 8,01 (mm, 6, H_{ar}); 7,26 (s, 1, CHCl_3); 8,99 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ [ppm] = 8,5; 9,1; 9,8; 13,4 (2 CH_2 - CH_3); 18,7; 18,8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 34,0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 73,4 (CH-COO); 108,9 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$); 118,4; 122,4;

124,9; 127,4; 129,6; 129,9; 132,3; 141,9 (8 C_{ar}); 164,0 (CH=N); 169,6 (C_{ar}-O); 170,6 (COO) (Signal für CHCl₃ von CDCl₃ überlagert)

²⁹Si-CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 4$ bzw. 1,75 kHz): δ [ppm] = -69,1

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -339,3^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml CHCl₃)

UV/Vis (CHCl₃; c = 0,0963 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
414	14173
341	16607
306	5566
292	4908
253	34070

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K63 E = Si, R = Ph

Ansatz: 0,77 g **L22** (2,84 mmol) in 20 ml THF

0,74 g SiCl₂Ph₂ (2,93 mmol) in 10 ml THF

0,63 g NEt₃ (50 % Überschuss; 6,25 mmol)

Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül CHCl₃ aus, daher ergibt sich eine Summenformel von **C₂₉H₂₆NO₃Cl₃Si**.

M_{ber.} = 570,976 g/mol

(ohne CHCl₃ → C₂₈H₂₅NO₃Si, M_{ber.} = 451,598 g/mol)

Ausbeute: 0,78 g (48,1 %) gelbe Kristalle (bezogen auf C₂₉H₂₆NO₃Cl₃Si)

Schmelzpunkt: 108-110 °C

EA in %: berechnet (ohne CHCl₃): C 74,47 H 5,58 N 3,10

berechnet (mit CHCl₃): C 61,00 H 4,59 N 2,45

gefunden: C 60,91 H 4,67 N 2,26

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 79,5 MHz): δ [ppm] = -99,1

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 1,02 (d, 3, CH₃, ³J_{HH} = 8,0 Hz); 1,04 (d, 3, CH₃, ³J_{HH} = 8,0 Hz); 2,31 (m, 1, CH(CH₃)₂); 4,24 (d, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 4,1 Hz); 7,19 – 8,12 (mm, 16, H_{ar}); 7,26 (s, 1, CHCl₃); 9,17 (s, 1, CH=N)

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 18,5; 18,9 (CH(CH₃)₂); 34,3 (CH(CH₃)₂); 73,2 (CH-COO); 77,2 (CHCl₃); 109,2 (C_{ar}-CH=N); 118,6; 122,0; 125,1; 127,4; 127,5; 127,7; 129,4; 129,8; 129,8; 132,1; 136,3; 137,5; 137,8; 139,7; 142,5 (17 C_{ar}); 164,6 (CH=N); 168,8 (C_{ar}-O); 170,4 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 5$ bzw. 1,5 kHz): δ [ppm] = -97,1

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -590,0^\circ$ ($c = 1$ g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,310$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ϵ [l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
411	6957
347	9459
301	3059
289	3062
258	15316

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K68 E = Si, C₁₉H₂₁NO₃Si

Ansatz: 1,11 g **L22** (4,09 mmol) in 25 ml THF

0,58 g $\text{SiCl}_2(\text{CH}_2)_3$ (4,09 mmol) in 10 ml THF

0,91 g NEt_3 (10 % Überschuss, 9,00 mmol)

$M_{\text{ber.}} = 339,467$ g/mol

Ausbeute: 0,89 g (64,1 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 142 °C Kristalle beginnen langsam zu schmelzen

164 °C Kristalle vollständig geschmolzen

EA in %: berechnet: C 67,23 H 6,24 N 4,13

gefunden: C 66,42 H 6,18 N 4,10

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): δ [ppm] = -80,3

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 1,17 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz); 1,24 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz); 1,32 – 1,71 (mm, 6H, CH_2); 2,37 (m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,86 (d, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz); 7,23 – 8,02 (mm, 6, H_{ar}); 8,79 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ [ppm] = 13,0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 19,0; 19,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28,0; 28,8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 32,3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 72,5 (CH-COO); 111,2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$); 120,0; 122,2; 125,1; 128,5; 129,0; 129,4; 131,5; 138,3 (8 C_{ar}); 158,8 (CH=N); 160,9 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$); 170,0 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 5$ bzw. 1,5 kHz): δ [ppm] = -81,8; -82,9

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 1$ g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,206 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda [\text{nm}]$	$\varepsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$
393	6628
343	7847
255	13279

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K70 E = Si, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{Si}$

Ansatz: 1,08 g **L22** (3,98 mmol) in 20 ml THF

0,67 g $\text{SiCl}_2(\text{CH}_2)_5$ (3,98 mmol) in 10 ml THF

0,89 g NEt_3 (10 % Überschuss, 8,76 mmol)

$M_{\text{ber.}} = 367,521 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,42 g (28,7 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 161-165 °C

EA in %: berechnet: C 68,63 H 6,86 N 3,81

gefunden: C 68,63 H 6,89 N 3,90

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): $\delta [\text{ppm}] = -71,3$

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta [\text{ppm}] = 1,08$ (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 4,7 \text{ Hz}$); 1,09 (d, 3, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 4,7 \text{ Hz}$); 0,61 – 2,02 (mm, 10H, CH_2); 2,36 (m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,06 (m, 1, CH-COO); 7,11 (m, 1, H_{ar}); 7,46 (m, 1, H_{ar}); 7,64 (m, 1, H_{ar}); 7,80 (m, 1, H_{ar}); 7,98 (m, 1, H_{ar}); 8,04 (m, 1, H_{ar}); 8,94 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): $\delta [\text{ppm}] = 14,6$; 20,7; 24,6; 25,9; 29,3 (5 CH_2); 18,0; 18,5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 33,7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 73,2 (CH-COO); 109,7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$); 118,7; 122,4; 125,0; 127,6; 129,6; 129,8; 132,2; 141,6 (8 C_{ar}); 163,4 (CH=N); 169,0 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$); 170,9 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 5$ bzw. 2 kHz): $\delta [\text{ppm}] = -72,2$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -460,9^\circ$ ($c = 1 \text{ g/100 ml CHCl}_3$)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,408 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda [\text{nm}]$	$\varepsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$
410	3665
342	4587
254	8765

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K72 E = Ge, R = Me, C₁₈H₂₁NO₃Ge

Ansatz: 0,97 g **L22** (3,58 mmol) in 30 ml THF

0,62 g GeCl₂Me₂ (3,58 mmol) in 15 ml THF

0,94 g NEt₃ (30 % Überschuss, 9,31 mmol)

M_{ber.} = 372,010 g/mol

Ausbeute: 0,37 g (27,8 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 242-248 °C

EA in %:	berechnet:	C	58,12	H	5,69	N	3,77
	gefunden:	C	58,13	H	5,66	N	3,80

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 0,69 (s, 3H, Ge-CH₃); 1,08 (d, 3, CH-CH₃, ³J_{HH} = 6,9 Hz); 1,13 (s, 3H, Ge-CH₃); 1,15 (d, 3, CH-CH₃, ³J_{HH} = 6,9 Hz); 2,40 (m, 1, CH(CH₃)₂); 4,00 (d, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 5,5 Hz); 6,91 – 7,94 (mm, 6, H_{ar}); 8,96 (s, 1, CH=N)

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ [ppm] = 4,0 (Ge-CH₃); 8,1 (Ge-CH₃); 18,6; 19,2 (CH(CH₃)₂); 33,6 (CH(CH₃)₂); 73,8 (CH-COO); 107,9 (C_{ar}-CH=N); 118,4; 123,7; 124,4; 127,1; 129,4; 129,7; 133,2; 141,1 (8 C_{ar}); 164,3 (CH=N); 172,1 (C_{ar}-O); 172,4 (COO)

[α]_D²⁰ = -463,5° (c = 1 g/ 100 ml CHCl₃)

UV/Vis (CHCl₃; c = 0,202 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
416	7465
336	3751
258	13628

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K74 E = Ge, R = Me und Cl, C₁₇H₁₈NO₃ClGe

Änderung zur allgemeinen Vorschrift:

Die CDCl₃-Lösung wird mit 12 ml CHCl₃ versetzt, um den noch verbliebenen Niederschlag aufzulösen. Da dieser Niederschlag weiterhin vorhanden ist, wird dieser Feststoff abfiltriert und mit 4 x 3 ml CHCl₃ gewaschen. Das gewonnene orangefarbene Filtrat wird um 15 ml des Gesamtvolumens im Vakuum eingedampft und anschließend mit 10 ml *n*-Hexan versetzt. Die Lagerung bei ca. 7 °C ergibt gelbe

Kristalle, welche abfiltriert, mit 2 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ansatz: 1,13 g **L22** (4,16 mmol) in 30 ml THF

0,83 g GeCl_3Me (97 %ige Lösung, 4,16 mmol) in 15 ml THF

1,09 g NEt_3 (30 % Überschuss, 10,82 mmol)

$M_{\text{ber.}} = 392,428 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,39 g (23,9 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 205-212 °C

EA in %: berechnet: C 52,03 H 4,62 N 3,57

gefunden: C 51,38 H 4,55 N 3,54

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 1,09 – 1,12 (mm, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,48 (s, 3H, Ge- CH_3); 2,48 (m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,17 (d, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 4,0 \text{ Hz}$); 7,02 - 8,03 (mm, 6, H_{ar}); 7,25 (s, CHCl_3); 9,10 (s, 1, CH=N)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 11,0 (Ge- CH_3); 17,9; 18,6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 34,0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 72,4 (CH-COO); 77,2 (CHCl_3); 108,6 ($\text{C}_{\text{ar-CH=N}}$); 118,5; 123,2; 125,3; 127,7; 129,9; 130,0; 132,5; 142,5 (8 C_{ar}); 164,8 (CH=N); 169,9 ($\text{C}_{\text{ar-O}}$); 172,0 (COO)

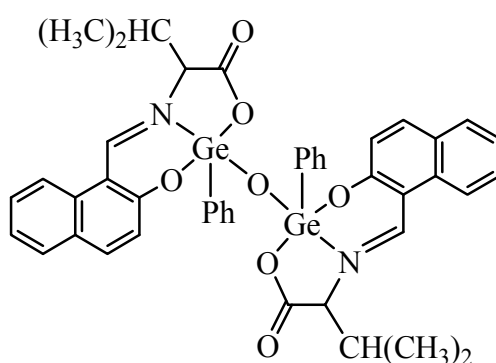
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -171,2^\circ$ ($c = 5,9 \text{ mg/100 ml CHCl}_3$)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,382 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

λ [nm]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
414	6136
350	6702
299	2687
258	9828

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K75 $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_7\text{Ge}_2$



Ansatz: 1,63 g **L32** (HMBP-AlaNa) (6,01 mmol) in 30 ml THF
 1,62 g GeCl_3Ph (95 %ige Lösung, 6,01 mmol) in 15 ml THF
 1,58 g NEt_3 (30 % Überschuss, 15,63 mmol)

Die Umsetzung erfolgte entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Jedoch sind während der Aufarbeitung nur vereinzelt Kristalle im Reaktionsgefäß entstanden, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute konnte bis dato nur der Schmelzpunkt bestimmt werden.

Schmelzpunkt: 261-264 °C

Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K76 E = Sn, R¹ = Me, C₁₈H₂₁NO₃Sn

Änderung zur allgemeinen Vorschrift:

Nachdem Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das daraus resultierende gelbe Filtrat vollständig eingengt und im Vakuum getrocknet ist, erfolgt eine Heißeextraktion des gelben Feststoffes mit 10 ml CHCl_3 über eine Umlauffritte. Diese gelb-orangefarbene Chloroformlösung wird anschließend mit 4 ml *n*-Hexan versetzt und bei ca. 7 °C gelagert. Da keine Kristallisation erkennbar ist, wird dieses CHCl_3 /*n*-Hexan-Gemisch erneut vollständig im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird mit 12 ml abs. MeOH versetzt und 1 h unter Rückfluss gerührt. Die dabei entstandene gelbe Suspension wird anschließend auf RT abgekühlt und filtriert. Der gelbe Rückstand wird im Vakuum getrocknet und daraufhin spektroskopisch untersucht. Dabei ergibt die NMR-Analyse, dass es sich um das gewünschte Zielprodukt handelt. Aus dem gelben Filtrat können nach einigen Tagen Kristalle gewonnen und röntgenkristallographisch untersucht werden.

Ansatz: 1,26 g **L22** (4,64 mmol) in 50 ml THF
 1,02 g SnCl_2Me_2 (4,64 mmol) in 10 ml THF
 1,22 g NEt_3 (30 % Überschuss, 12,06 mmol)

$M_{\text{ber.}} = 418,080 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 1,13 g (58,2 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: **K76_P3₂**: 238-241 °C

K76_P-1: 293 °C

EA in %:	berechnet:	C 51,71	H 5,06	N 3,35
	gefunden:	C 51,30	H 5,11	N 3,38

^{119}Sn -NMR (CDCl_3 , 149 MHz): δ [ppm] = -158,3

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 0,59 (s, 3H, Sn-CH₃); 1,00 (s, 3H, Sn-CH₃); 1,08 (d, 3, CH-CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz); 1,11 (d, 3, CH-CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz); 2,39 (m, 1, CH(CH₃)₂); 3,97 (d, 1, CH-COO, $^3J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz); 6,92 – 7,92 (mm, 6, H_{ar}); 9,03 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = -1,2 (Sn-CH₃); 1,7 (Sn-CH₃); 18,3; 19,1 (CH(CH₃)₂); 34,3 (CH(CH₃)₂); 74,7 (CH-COO); 108,4 (C_{ar}-CH=N); 118,4; 124,0; 124,6; 127,2; 129,0; 129,6; 133,9; 139,5 (8 C_{ar}); 166,3 (CH=N); 172,4 (C_{ar}-O); 173,2 (COO)

^{119}Sn -CP/MAS-NMR (149 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 15$ bzw. 13 kHz): δ [ppm] = -168,4

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -406,2^\circ$ ($c = 1$ g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,215$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
411	8568
333	5668
257	17215

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K77 E = Sn, R¹ = Bu, C₂₄H₃₃NO₃Sn

Änderung zur allgemeinen Vorschrift:

Es kristallisiert kein Feststoff aus der CDCl_3/n -Hexan-Lösung aus. Daher wird diese Lösung im Vakuum vollständig eingeeengt und getrocknet. Der resultierende Rückstand wird mit 2 ml MeOH versetzt und im Wasserbad leicht erwärmt, bis eine klare gelb-orangefarbene Lösung entsteht. Aus dieser Lösung fallen bei RT gelbe Kristalle aus. Die Kristalle werden abfiltriert, mit 2 x 2 ml n -Hexan gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

Ansatz: 1,19 g **L22** (4,39 mmol) in 30 ml THF

1,37 g SnCl_2Bu_2 (97 %ige Lösung, 4,39 mmol) in 15 ml THF

1,15 g NEt_3 (30 % Überschuss, 11,41 mmol)

$M_{\text{ber.}} = 502,242$ g/mol

Ausbeute: 0,94 g (42,7 %) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 154-158 °C

EA in %: berechnet: C 57,40 H 6,62 N 2,79

gefunden: C 57,35 H 6,62 N 2,82

^{119}Sn -NMR (CDCl_3 , 149 MHz): δ [ppm] = -199,7

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 0,78 (m, 3, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 0,97 (m, 3, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,07 (d, 3, CH-CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz); 1,12 (d, 3, CH-CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz); 1,21 – 1,85 (mm, 12, 6 CH_2); 2,35 (m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,94 (d, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz); 6,93 – 7,91 (mm, 6, H_{ar}); 9,01 (s, 1, CH=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ [ppm] = 18,4; 19,2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 13,5; 13,6; 20,0; 22,5; 26,5; 26,7; 27,0; 27,0 (8 C_{Bu}); 34,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 75,1 (CH-COO); 108,4 ($\text{C}_{\text{ar-CH=N}}$); 118,4; 123,8; 124,7; 127,1; 128,9; 129,6; 134,0; 139,4 (8 C_{ar}); 166,0 (CH=N); 172,9 ($\text{C}_{\text{ar-O}}$); 173,7 (COO)

^{119}Sn -CP/MAS-NMR (149 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 15$ bzw. 13 kHz): δ [ppm] = -195,2

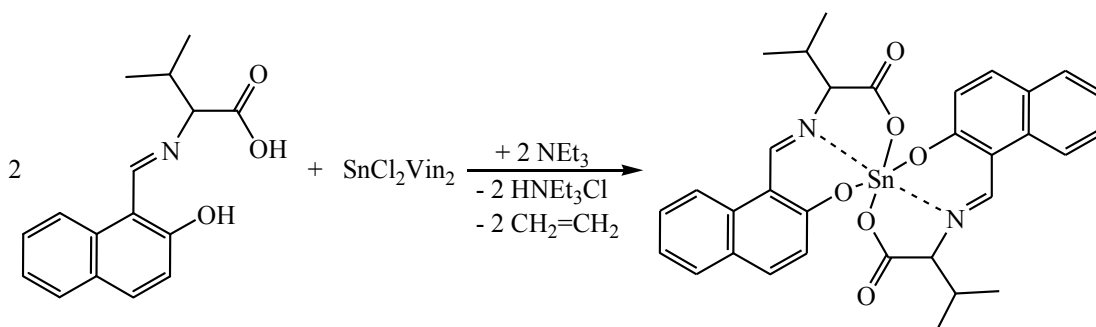
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -404,7^\circ$ ($c = 1$ g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,114$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ϵ [l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
415	10823
334	11784
257	25152

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K78



Änderung zur allgemeinen Vorschrift:

Die CDCl_3 -Lösung wird im Vakuum vollständig eingengt und getrocknet. Der resultierende Rückstand wird mit 10 ml abs. MeOH versetzt und im Wasserbad leicht erwärmt, bis eine klare gelbe Lösung entsteht. Aus dieser Lösung fällt bei RT ein

gelb-orangefarbener kristalliner Feststoff aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit 2 x 4 ml abs. MeOH gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

Der folgende Ansatz bezieht sich auf die 1:1 Umsetzung zur Darstellung des pentakoordinierten Komplexes. Jedoch erfolgte die Komplexbildung mit zwei Ligandmolekülen und es entstand der hexakoordinierte Zinnkomplex.

Ansatz: 1,92 g **L22** (7,08 mmol) in 30 ml THF

1,76 g $\text{SnCl}_2\text{Vin}_2$ (98 %ige Lösung, 7,08 mmol) in 15 ml THF

1,86 g NEt_3 (30 % Überschuss, 18,41 mmol)

Bei dieser Verbindung kristallisiert neben einem Komplexmolekül noch ein Molekül MeOH aus, daher erhält man eine Summenformel von $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_7\text{Sn}$.

$M_{\text{ber.}} = 689,352 \text{ g/mol}$

(ohne MeOH $\rightarrow \text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{Sn}$, $M_{\text{ber.}} = 657,310 \text{ g/mol}$)

Ausbeute: 1,13 g (46,3 %) gelb-orangefarbener Feststoff (bezogen auf $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_7\text{Sn}$)

Schmelzpunkt: $>340^\circ\text{C}$

EA in %: berechnet (ohne MeOH): C 58,47 H 4,60 N 4,26

berechnet (mit MeOH): C 57,50 H 4,97 N 4,06

gefunden: C 57,08 H 4,80 N 4,12

^{119}Sn -NMR (CDCl_3 , 149 MHz): $\delta [\text{ppm}] = -579,5$

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz, Art und Anzahl der Protonen bezieht sich auf ein Ligandmolekül): $\delta [\text{ppm}] = 1,15$ (d, 3, CH-CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$); $1,18$ (d, 3, CH-CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$); $1,57$ (s, br, 1, CH_3OH); $2,46$ (m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $3,43$ (s, 1, CH_3OH); $4,33$ (t, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 4,6 \text{ Hz}$); $7,04 - 8,16$ (mm, 6, H_{ar}); $7,28$ (s, 1, CHCl_3); $9,37$ (d, 1, CH=N , $^2J_{\text{HN}} = 8,7 \text{ Hz}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta [\text{ppm}] = 18,4$ (2 CH_3); $18,5$ (2 CH_3); $34,9$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $34,9$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $50,6$ (CH_3OH); $72,0$ (CH-COO); $72,2$ (CH-COO); $77,2$ (CHCl_3); $109,4$ ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$); $109,4$ ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$); $119,4$; $119,6$; $124,0$; $124,6$; $127,9$; $129,1$; $129,1$; $129,4$; $129,4$; $133,7$; $133,7$; $139,8$; $139,9$ (13 C_{ar} , Signale bei $124,0$, $124,6$ und $127,9$ für je zwei C_{ar}); $169,4$ (CH=N); $169,6$ (CH=N); $170,7$ ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$); $170,7$ ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$); $171,1$ (COO); $171,2$ (COO)

^{119}Sn -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 15$ bzw. $3,5 \text{ kHz}$): $\delta [\text{ppm}] = -569,9$; $-577,3$

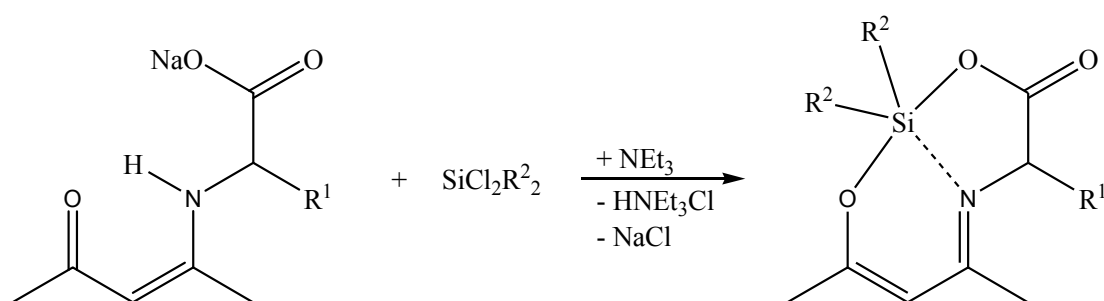
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -10,8^\circ$ ($c = 1 \text{ g/100 ml CHCl}_3$)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,433 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda \text{ [nm]}$	$\epsilon \text{ [l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
407	2236
395	2309
348	3044
259	4885

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

5.4.5 Synthese der Siliciumkomplexe mit den Natriumsalzen der Liganden des Typs *N*-(1-Methyl-3-oxo-1-buten-1-yl)amino-säure



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Reaktionskolben mit Tropftrichter wird der Ligand vorgelegt. Über eine Spritze wird zuerst THF und anschließend Triethylamin zugegeben. Die klare Lösung wird auf 0°C gekühlt. Das Silan wird in THF gelöst und über den Tropftrichter langsam zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Die Reaktionslösung wird ca. 30 min bei 0°C und nach der Erwärmung auf Raumtemperatur mehrere Tage gerührt. Danach werden die ausgefallenen Salze Triethylammoniumchlorid und Natriumchlorid über eine G4-Fritte abfiltriert. Der Filtrückstand wird mit $2 \times 10 \text{ ml}$ THF gewaschen, das Filtrat im Vakuum vollständig eingengt und der Rückstand mit 3 ml CDCl_3 versetzt.

Diese NMR-Lösung wird nach Aufnahme der Spektren auf ca. $1\text{--}2 \text{ ml}$ im Vakuum eingengt, wodurch die Bildung von Kristallen einsetzt.

Die eingesetzten Stoffmengen werden für die nachfolgenden Verbindungen separat angegeben.

K84 $R^1 = H$, $R^2 = Me$, $C_9H_{15}NO_3Si$

Ansatz: 1,19 g **L36** (6,64 mmol) in 30 ml THF

0,90 g $SiCl_2Me_2$ (5 % Überschuss, 6,97 mmol) in 15 ml THF

0,87 g NEt_3 (30 % Überschuss, 8,63 mmol)

$M_{ber.} = 213,309 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,25 g (17,7 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 122-123 °C

EA in %:	berechnet:	C	50,68	H	7,09	N	6,57
	gefunden:	C	50,54	H	7,05	N	6,56

^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ [ppm] = -65,2

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ [ppm] = 0,33 (s, 6, $Si(CH_3)_2$); 2,03 (s, 3, CH_3-C-O); 2,20 (s, 3, $CH_3-C=N$); 4,04 (s, 1, CH_2); 5,39 (s, 1, $CH-C=N$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 126 MHz): δ [ppm] = 4,5 (2 $Si-CH_3$); 24,7; 24,7 ($\underline{CH}_3-C-C-C-\underline{CH}_3$); 51,0 (CH_2); 100,0 ($\underline{CH}-C=N$); 169,0 ($CH_3-\underline{C}=N$); 175,2 (COO); 185,1 ($CH_3-\underline{C}-O$)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{rot} = 4$ bzw. 1,75 kHz): δ [ppm] = -64,4; -67,8

UV/Vis ($CHCl_3$; $c = 0,422 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

λ [nm]	ϵ [$l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
341	8735
327	8297
240	805

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K87 $R^1 = CH_2Ph$, $R^2 = Me$

Ansatz: 1,33 g **L39** (4,94 mmol) in 25 ml THF

0,67 g $SiCl_2Me_2$ (5 % Überschuss, 5,19 mmol) in 15 ml THF

0,55 g NEt_3 (10 % Überschuss, 5,44 mmol)

Bei dieser Verbindung kristallisiert neben zwei Komplexmolekülen noch ein Molekül $CHCl_3$ aus, daher erhält man eine Summenformel von $C_{33}H_{43}N_2O_6Cl_3Si_2$.

$M_{ber.} = 726,246 \text{ g/mol}$

(ohne $CHCl_3 \rightarrow C_{16}H_{21}NO_3Si$, $M_{ber.} = 303,434 \text{ g/mol}$)

Ausbeute: 0,83 g (55,3 %) farblose Kristalle (bezogen auf $C_{16}H_{21}NO_3Si$)

Schmelzpunkt: 75-80 °C teilweise Zersetzung

120-122 °C restliche Kristalle geschmolzen

EA in %: berechnet (ohne CHCl₃): C 63,33 H 6,98 N 4,62

berechnet (mit CHCl₃): C 54,58 H 5,97 N 3,86

gefunden: C 62,87 H 6,91 N 4,66

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 79,5 MHz): δ [ppm] = -64,9

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 0,12 (s, 3, Si-CH₃); 0,28 (s, 3, Si-CH₃); 1,55 (s, 3, CH₃-C-O); 2,05 (s, 3, CH₃-C=N); 3,32 (dd, 1, CH₂, ³J_{HH} = 9,1 Hz, ²J_{HH} = 13,7 Hz); 3,35 (dd, 1, CH₂, ³J_{HH} = 3,8 Hz, ²J_{HH} = 13,7 Hz); 4,40 (dd, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 3,8 Hz, ³J_{HH} = 9,1 Hz); 5,29 (s, 1, CH-C=N); 7,11 – 7,28 (mm, 6, 5 H_{ar}, CHCl₃)

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 0,5 (Si-CH₃); 5,0 (Si-CH₃); 22,7 (CH₃-C=N); 24,8 (CH₃-C-O); 40,4 (CH₂); 62,6 (CH-COO); 77,3 (CHCl₃); 101,2 (CH-C=N); 127,4 (C_{ar}); 128,9 (2 C_{ar}); 129,9 (2 C_{ar}); 136,2 (C_{ar}); 172,0 (CH₃-C=N); 174,7 (COO); 184,9 (CH₃-C-O)

²⁹Si-CP/MAS-NMR (79,5 MHz, ν_{rot} = 5 bzw. 2 kHz): δ [ppm] = -66,8

[α]_D²⁰ = -872,9° (c = 0,68 g/ 100 ml CHCl₃)

UV/Vis (CHCl₃; c = 0,386 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
321	9341

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K88 R¹ = CH₂Ph, R² = Ph, C₂₆H₂₅NO₃Si

Ansatz: 1,43 g **L39** (5,31 mmol) in 25 ml THF

1,38 g SiCl₂Ph₂ (3 % Überschuss, 5,45 mmol) in 15 ml THF

0,55 g NEt₃ (10 % Überschuss, 5,83 mmol)

M_{ber.} = 427,576 g/mol

Ausbeute: 2,13 g (93,8 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 183-187 °C

EA in %: berechnet: C 73,04 H 5,89 N 3,28

gefunden: C 72,43 H 5,85 N 3,27

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 79,5 MHz): δ [ppm] = -97,0

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 1,56 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C-O}$); 2,36 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C=N}$); 2,82 (dd, 1, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 10,9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13,7$ Hz); 3,43 (dd, 1, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13,7$ Hz); 4,70 (dd, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10,9$ Hz); 5,50 (s, 1, CH-C=N); 7,26 – 8,22 (mm, 15, H_{ar})

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 22,6 ($\text{CH}_3\text{-C=N}$); 24,7 ($\text{CH}_3\text{-C-O}$); 40,3 (CH_2); 63,0 (CH-COO); 102,3 (CH-C=N); 127,3; 127,7; 128,9; 129,2; 129,5; 129,6; 135,6; 136,5; 137,4; 138,1; 138,9 (11 C_{ar}); 171,9 ($\text{CH}_3\text{-C=N}$); 175,7 (COO); 184,3 ($\text{CH}_3\text{-C-O}$)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 4$ bzw. 1,5 kHz): δ [ppm] = -96,4

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1184,8^\circ$ ($c = 1$ g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,398$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ε [l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
323	9148

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K89 $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{CH=CH}_2$, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$

Ansatz: 1,22 g **L39** (4,53 mmol) in 25 ml THF

0,85 g $\text{SiCl}_2\text{Vin}_2$ (90 %ig, 10 % Überschuss, 4,98 mmol) in 15 ml THF

0,55 g NEt_3 (10 % Überschuss, 4,98 mmol)

$M_{\text{ber.}} = 327,456$ g/mol

Ausbeute: 0,94 g (63,5 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 131-136 °C

EA in %: berechnet: C 66,02 H 6,46 N 4,28

gefunden: C 65,51 H 6,61 N 4,11

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): δ [ppm] = -100,0

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 1,37 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C-O}$); 2,15 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C=N}$); 2,98 (dd, 1, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 10,5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz); 3,32 (dd, 1, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz); 4,38 (dd, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10,5$ Hz); 5,29 (s, 1, CH-C=N); 5,75 – 6,21 (mm, 6, H_{vinyl}); 7,07 – 7,27 (mm, 5, H_{ar})

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 22,5 ($\text{CH}_3\text{-C=N}$); 24,6 ($\text{CH}_3\text{-C-O}$); 40,2 (CH_2); 62,6 (CH-COO); 101,6 (CH-C=N); 127,3 (C_{ar}); 128,9 (2 C_{ar}); 129,7 (2 C_{ar}); 136,4; 136,8; 137,0; 138,1; 139,1 (2 Si-CH=CH_2 , 1 C_{ar}); 172,2 ($\text{CH}_3\text{-C=N}$); 175,2 (COO); 184,3 ($\text{CH}_3\text{-C-O}$)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 4$ bzw. 1,5 kHz): δ [ppm] = -101,1

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -964,4^\circ$ ($c = 0,2$ g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,489$ mmol/l; $d = 1$ cm):

λ [nm]	ϵ [l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]
324	6260
241	913

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K90 Germaniumkomplex $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$

Ansatz: 1,41 g **L39** (5,24 mmol) in 25 ml THF

0,91 g GeCl_2Me_2 (5,24 mmol) in 10 ml THF

0,58 g NEt_3 (10 % Überschuss, 5,76 mmol)

Die Struktur enthält neben zwei Ge-Komplexmolekülen noch ein Molekül CHCl_3 , wodurch sich eine Summenformel von $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}_3\text{Ge}_2$ ergibt.

$M_{\text{ber.}} = 815,354$ g/mol

(ohne $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Ge}$, $M_{\text{ber.}} = 347,988$ g/mol)

Ausbeute: 0,43 g (23,6 %) farblose Kristalle (bezogen auf $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Ge}$)

Schmelzpunkt: 110-117 °C

EA in %: berechnet (ohne CHCl_3): C 55,22 H 6,08 N 4,03

berechnet (mit CHCl_3): C 48,61 H 5,32 N 3,44

gefunden: C 55,02 H 5,98 N 4,04

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 0,54 (s, 3, Ge-CH_3); 0,57 (s, 3, Ge-CH_3); 1,56 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C-O}$); 1,93 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C=N}$); 2,98 (dd, 1, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13,6$ Hz); 3,22 (dd, 1, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4,0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13,6$ Hz); 4,37 (dd, 1, CH-COO , $^3J_{\text{HH}} = 4,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz); 5,06 (s, 1, CH-C=N); 7,07 – 7,26 (mm, 5, H_{ar})

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ [ppm] = 3,2 (Ge-CH_3); 7,3 (Ge-CH_3); 23,2 ($\text{CH}_3\text{-C=N}$); 26,0 ($\text{CH}_3\text{-C-O}$); 40,7 (CH_2); 62,1 (CH-COO); 99,4 (CH-C=N); 127,3; 128,8; 130,0; 136,4 (6 C_{ar} , Signale bei 128,8 und 130,0 für je zwei äquivalente C_{ar}); 173,3 ($\text{CH}_3\text{-C=N}$); 173,5 (COO); 187,7 ($\text{CH}_3\text{-C-O}$)

$$[\alpha]_D^{20} = -765,2^\circ \text{ (c = 1 g/ 100 ml CHCl}_3\text{)}$$

UV/Vis (CHCl₃; c = 0,393 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
341	10228
321	9291
240	1531

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K92 R¹ = CH₃, R² = Me, C₁₀H₁₇NO₃Si

Ansatz: 1,42 g **L40** (7,35 mmol) in 25 ml THF

1,00 g SiCl₂Me₂ (5 % Überschuss, 7,72 mmol) in 10 ml THF

0,82 g NEt₃ (10 % Überschuss, 8,09 mmol)

M_{ber.} = 227,336 g/mol

Ausbeute: 0,46 g (27,5 %) schwach orangefarbene Kristalle

Schmelzpunkt: 109-113 °C

EA in %: berechnet: C 52,83 H 7,54 N 6,16

gefunden: C 52,91 H 7,49 N 6,32

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 79,5 MHz): δ [ppm] = -66,3

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 0,17 (s, 3, Si-CH₃); 0,45 (s, 3, Si-CH₃); 1,49 (d, 3, CH-CH₃, ³J_{HH} = 7,1 Hz); 2,03 (s, 3, CH₃-C-O); 2,23 (s, 3, CH₃-C=N); 4,26 (q, 1, CH-COO, ³J_{HH} = 7,1 Hz); 5,43 (s, 1, CH-C=N)

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 1,7 (Si-CH₃); 5,8 (Si-CH₃); 19,9 (CH₃-C=N); 22,8 (CH-CH₃); 24,9 (CH₃-C-O); 56,9 (CH-COO); 101,3 (CH-C=N); 173,2 (CH₃-C=N); 174,1 (COO); 184,9 (CH₃-C-O)

²⁹Si-CP/MAS-NMR (79,5 MHz, ν_{rot} = 4 bzw. 1,75 kHz): δ [ppm] = -68,3

$$[\alpha]_D^{20} = -417,8^\circ \text{ (c = 1 g/ 100 ml CHCl}_3\text{)}$$

UV/Vis (CHCl₃; c = 0,396 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
341	9133
319	9285
240	1382

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K93 $R^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $R^2 = \text{Me}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$

Ansatz: 1,40 g **L38** (6,33 mmol) in 25 ml THF

0,86 g SiCl_2Me_2 (5 % Überschuss, 6,65 mmol) in 15 ml THF

0,70 g NEt_3 (10 % Überschuss, 6,96 mmol)

$M_{\text{ber.}} = 255,390 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,33 g (20,4 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 126-134 °C

EA in %: berechnet: C 56,44 H 8,29 N 5,48

gefunden: C 56,13 H 8,31 N 5,65

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): δ [ppm] = -65,6

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 0,11 (s, 3, Si-CH₃); 0,50 (s, 3, Si-CH₃); 1,10 (d, 3, CH-CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$); 1,16 (d, 3, CH-CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$); 1,99 (m, 1, CH(CH₃)₂); 2,05 (s, 3, CH₃-C=N); 2,21 (s, 3, CH₃-C-O); 4,03 (d, 1, CH-COO, $^3J_{\text{HH}} = 5,4 \text{ Hz}$); 5,46 (s, 1, CH-C=N)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 0,5 (Si-CH₃); 6,1 (Si-CH₃); 18,1; 19,9 (CH(CH₃)₂); 23,4 (CH₃-C=N); 24,7 (CH₃-C-O); 33,5 (CH(CH₃)₂); 66,1 (CH-COO); 101,5 (CH-C=N); 170,8 (CH₃-C=N); 174,0 (COO); 184,9 (CH₃-C-O)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 4$ bzw. 1,75 kHz): δ [ppm] = -68,8

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -517,5^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; c = 0,392 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
329	8904
239	947

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K94 $R^1 = CH_2CH(CH_3)_2$, $R^2 = Me$, $C_{13}H_{23}NO_3Si$

Ansatz: 1,43 g **L37** (6,08 mmol) in 25 ml THF

0,82 g $SiCl_2Ph_2$ (5 % Überschuss, 6,38 mmol) in 10 ml THF

0,68 g NEt_3 (10 % Überschuss, 6,69 mmol)

$M_{ber.} = 269,417$ g/mol

Ausbeute: 0,25 g (15,2 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 123-130 °C

EA in %: berechnet: C 57,96 H 8,61 N 5,20

gefunden: C 58,04 H 8,59 N 5,35

^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, 79,5 MHz): δ [ppm] = -66,2

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ [ppm] = 0,15 (s, 3, Si-CH₃); 0,48 (s, 3, Si-CH₃); 0,95 (d, 3, CH-CH₃, $^3J_{HH} = 6,6$ Hz); 1,05 (d, 3, CH-CH₃, $^3J_{HH} = 6,6$ Hz); 2,15 – 1,36 (mm, 3, CH₂-CH(CH₃)₂); 2,04 (s, 3, CH₃-C-O); 2,22 (s, 3, CH₃-C=N); 4,20 (dd, 1, CH-COO, $^3J_{HH} = 4,7$ Hz, $^3J_{HH} = 10,2$ Hz); 5,43 (s, 1, CH-C=N)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ [ppm] = 1,0 (Si-CH₃); 5,6 (Si-CH₃); 21,5 (CH₃-C=N); 22,8; 23,4 (CH(CH₃)₂); 24,3 (CH(CH₃)₂); 24,6 (CH₃-C-O); 44,0 (CH₂); 59,1 (CH-COO); 101,1 (CH-C=N); 171,9 (CH₃-C=N); 173,1 (COO); 184,5 (CH₃-C-O)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{rot} = 4$ bzw. 1,75 kHz): δ [ppm] = -68,7

$[\alpha]_D^{20} = -489,3^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml $CHCl_3$)

UV/Vis ($CHCl_3$; c = 0,483 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
341	8562
321	8032
241	1900

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K95 $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$

Ansatz: 1,48 g **L42** (5,80 mmol) in 25 ml THF

0,79 g $SiCl_2Me_2$ (5 % Überschuss, 6,09 mmol) in 10 ml THF

0,65 g NEt_3 (10 % Überschuss, 6,38 mmol)

Die Struktur enthält neben einem Si-Komplexmolekül noch ein Molekül $CHCl_3$, wodurch sich eine Summenformel von $C_{16}H_{20}NO_3Cl_3Si$ ergibt.

$M_{ber.} = 408,785$ g/mol

(ohne $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Si}$, $M_{\text{ber.}} = 289,407 \text{ g/mol}$)

Ausbeute: 0,37 g (22,0 %) farblose Kristalle (bezogen auf $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Si}$)

Schmelzpunkt: 146-156 °C

EA in %:	berechnet (ohne CHCl_3):	C 62,25	H 6,62	N 5,02
	berechnet (mit CHCl_3):	C 47,01	H 4,93	N 3,43
	gefunden:	C 62,35	H 6,59	N 4,84

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 79,5 MHz): δ [ppm] = -65,4

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 0,33 (s, 3, Si- CH_3); 0,55 (s, 3, Si- CH_3); 2,10 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C-O}$); 2,17 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C=N}$); 5,30 (s, 1, CH-Ph); 5,52 (s, 1, CH-C=N); 7,34 – 7,47 (mm, 6, 5 H_{ar} , CHCl_3)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 2,2 (Si- CH_3); 6,5 (Si- CH_3); 24,3 ($\text{CH}_3\text{-C=N}$); 25,2 ($\text{CH}_3\text{-C-O}$); 65,0 (CH-COO); 77,5 (CHCl_3); 101,6 (CH-C=N); 126,2; 128,4; 129,2; 136,4 (6 C_{ar} , Signale bei 126,2 und 129,2 für je zwei äquivalente C_{ar}); 170,1 ($\text{CH}_3\text{-C=N}$); 176,0 (COO); 186,3 ($\text{CH}_3\text{-C-O}$)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 4$ bzw. 1,75 kHz): δ [ppm] = -66,4

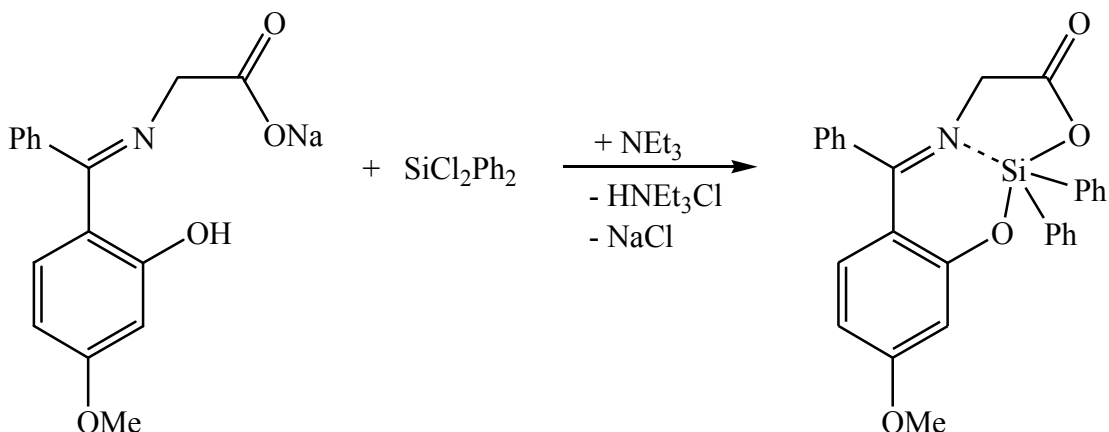
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2,7^\circ$ (c = 1 g/ 100 ml CHCl_3)

UV/Vis (CHCl_3 ; c = 0,440 mmol/l; d = 1 cm):

λ [nm]	ϵ [l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
342	9916
322	9265
241	2557

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

5.4.6 Synthese des Siliciumkomplexes mit dem Liganden *N*-[(2-Hydroxy-4-methoxyphenol)phenylmethyl]glycin



K33 C₂₈H₂₃NO₄Si

In einem Reaktionskolben mit Tropftrichter werden 1,27 g **L30** (4,13 mmol) in 40 ml THF suspendiert. Die dunkelgelbe Suspension wird mit 0,63 g NEt₃ (6,20 mmol) versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Über den Tropftrichter erfolgt die Zugabe von 1,08 g SiCl₂Ph₂ (4,25 mmol) in 20 ml THF. Die Farbe der Suspension wird dabei heller. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 min bei 0 °C und anschließend 13 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird über eine G4-Fritte abfiltriert und das dabei gewonnene gelb-orangefarbene Filtrat im Vakuum vollständig eingeeengt und getrocknet (Wasserbad, ca. 100 °C). Der schaumige hellgelbe Rückstand wird mit 3 ml CDCl₃ versetzt. Die entstandene Suspension wird erneut filtriert und die klare Lösung nach Aufnahme der NMR-Spektren mit 2 ml *n*-Hexan versetzt, wodurch das Zielprodukt als kristalliner Feststoff ausfällt. Die hellgelben Kristalle werden abfiltriert, mit 2 x 2 ml *n*-Hexan gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

M_{ber.} = 465,581 g/mol

Ausbeute: 0,35 g (18,2 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 160-164 °C

EA in %:	berechnet:	C 72,23	H 4,98	N 3,01
	gefunden:	C 71,65	H 4,85	N 3,04

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 79,5 MHz): δ [ppm] = -99,7

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 4,10 (s, 2, CH₂); 4,13 (s, 3, CH₃-O); 6,37 – 8,17 (m, 18, H_{ar})

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 54,5 (CH_2); 55,9 ($\text{CH}_3\text{-O}$); 102,5; 110,2; 111,9; 125,6; 127,5; 129,3; 129,6; 130,4; 134,0; 135,0; 136,7; 139,9 (12 C_{ar}); 167,1; 168,2; 169,1 (C=N , $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-Si}$, C-OMe); 179,1 (COO)

^{29}Si -CP/MAS-NMR (79,5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 4$ bzw. 1,5 kHz): δ [ppm] = -99,4

UV/Vis (CHCl_3 ; $c = 0,386 \text{ mmol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$):

λ [nm]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
373	3910
318	7475

IR-Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

K34 $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{Si}$

Ansatz: 1,07 g **L32** (HMBP-AlaNa) (3,33 mmol) in 30 ml THF

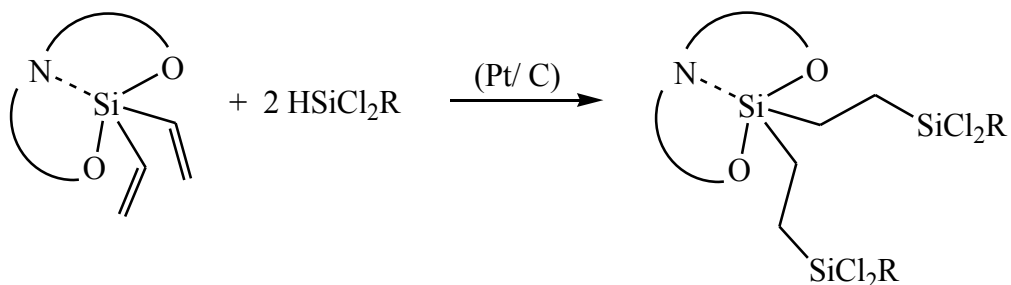
0,87 g SiCl_2Ph_2 (3 % Überschuss, 3,43 mmol) in 15 ml THF

0,51 g NEt_3 (50 % Überschuss, 5,00 mmol)

Die Umsetzung erfolgte analog **K33**. Im Reaktionsgefäß sind jedoch nur vereinzelt Kristalle entstanden, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Weitere Analysen waren aufgrund der sehr geringen Ausbeute bis dato nicht möglich.

Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse siehe beiliegende DVD.

5.5 Hydrosilierungsreaktionen



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Schlenkgefäß wird der Ligand vorgelegt und in 10 ml THF gelöst. Danach erfolgt die Zugabe des Katalysators (10 % Pt/ Aktivkohle). Es entsteht eine blauschwarze Suspension. Über ein Septum erfolgt das langsame Zutropfen des Silans,

gelöst in 5 ml THF. Die Suspension wird 2 h unter Rückfluss gekocht. Die dunkelfarbene Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend bis zu 14 Tage gerührt. Der Katalysator wird über eine G4-Fritte abfiltriert und der Filtrerrückstand mit 2 x 5 ml THF gewaschen. Das hellgelbe Filtrat wird im Vakuum vollständig eingeeengt und getrocknet. Es entsteht ein gelb-grüner zähflüssiger Rückstand, der für die NMR-spektroskopischen Analysen in 3 ml CDCl_3 gelöst wird. Diese NMR-Lösung wird nach Aufnahme der Spektren mit 2 ml *n*-Hexan versetzt, um das Ausfällen eines Produktes zu ermöglichen.

Die eingesetzten Stoffmengen werden für die nachfolgenden Verbindungen separat angegeben.

K99, R = Me

Ansatz: 0,43 g **K53** (1,33 mmol)

0,40 g SiCl_2MeH (30 % Überschuss, 3,46 mmol)

0,04 g Katalysator 10 % Pt auf Aktivkohle

K98, R = Ph

Ansatz: 0,46 g **K89** (1,40 mmol)

0,66 g SiCl_2PhH (98 %ige Lösung, 30 % Überschuss, 3,64 mmol)

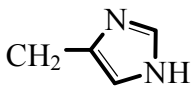
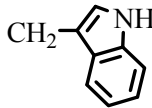
0,04 g Katalysator 10 % Pt auf Aktivkohle

Eine Isolierung der Produkte **K98** und **K99** sowie die entsprechende Analytik derselben konnte bis dato nicht durchgeführt werden.

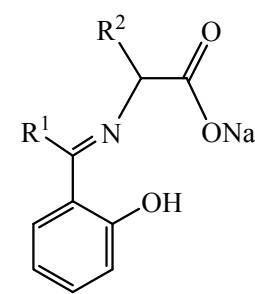
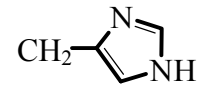
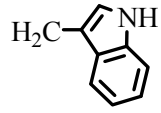
6 Anhang

6.1 Formelindex

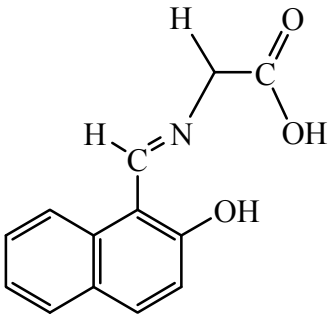
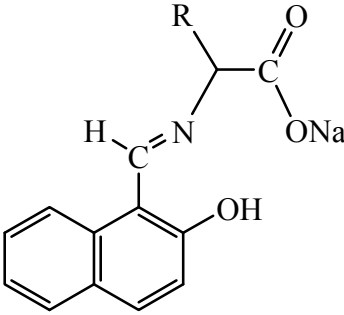
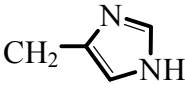
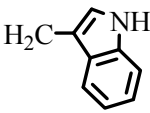
6.1.1 Übersicht der eingesetzten Aminosäuren

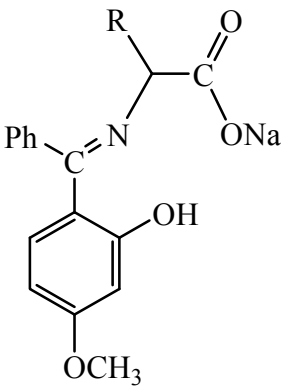
		$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \end{array} $
Aminosäure	Abkürzung	R
L-Alanin	Ala	CH ₃
L-Arginin	Arg	$ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2 $
Glycin	Gly	H
L-Histidin	His	
L-Leucin	Leu	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
L-Methionin	Met	CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃
L-Phenylalanin	Phe	CH ₂ -Ph
D-(-)-2-Phenylglycin	Phegly	Ph
L-Serin	Ser	CH ₂ -OH
L-Threonin	Thr	CH(CH ₃)(OH)
L-Tryptophan	Trp	
L-Tyrosin	Tyr	CH ₂ (C ₆ H ₄)OH
L-Valin	Val	CH(CH ₃) ₂

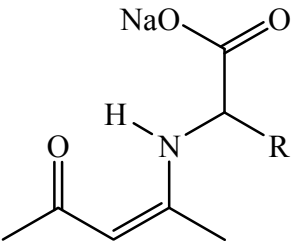
6.1.2 Übersicht der Liganden

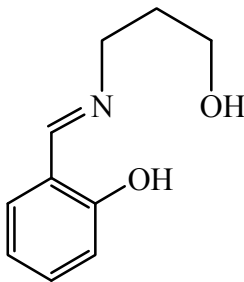
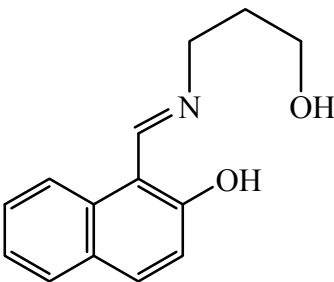
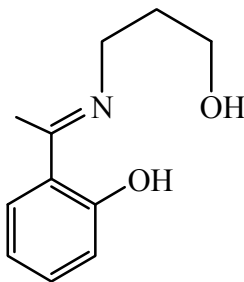
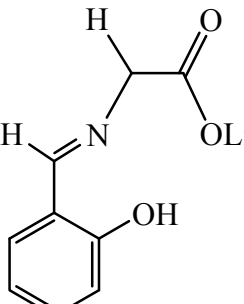
		
	R¹	R²
L1	H	H
L2	CH ₃	H
L3	H	CH ₃
L4	CH ₃	CH ₃
L5	H	CH(CH ₃) ₂
L6	H	CH ₂ (C ₆ H ₄)OH
L7	H	CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃
L8	H	CH ₂ -Ph
L9	CH ₃	CH ₂ -Ph
L10	H	CH ₂ -OH
L11	H	CH(CH ₃)(OH)
L12	H	Ph
L13	H	
L14	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
L15	H	
L16 ^{a)}	H	CH ₂ -Ph
L17 ^{a)}	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}=\text{NH}$

a) Die Umsetzung erfolgte nicht über das Natriumsalz der Aminosäure, weshalb in der Strukturformel anstelle des Na-Atoms ein H-Atom wäre.

L18	
	
	R
L19	H
L20	CH ₃
L21	CH ₂ -Ph
L22	CH(CH ₃) ₂
L23	CH ₂ (C ₆ H ₄)OH
L24	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{NH}}{\text{C}}}=\text{NH}$
L25	CH ₂ -OH
L26	CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃
L27	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
L28	
L29	

	
	R
L30	H
L31	Ph
L32	CH ₃
L33	CH(CH ₃) ₂
L34	CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃
L35	CH ₂ -Ph

	
	R
L36	H
L37	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
L38	CH(CH ₃) ₂
L39	CH ₂ -Ph
L40	CH ₃
L41	CH(CH ₃)(OH)
L42	Ph

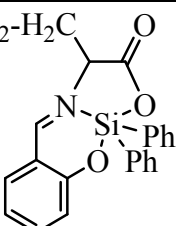
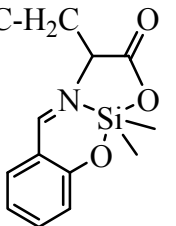
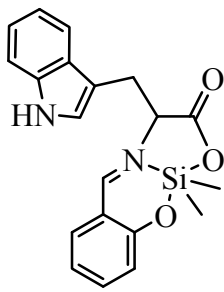
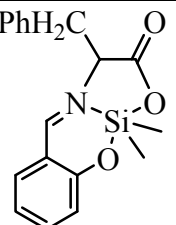
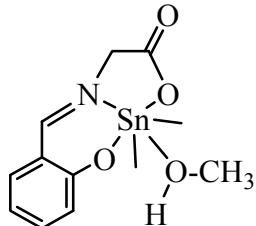
L43	
L44	
L45	
L46	

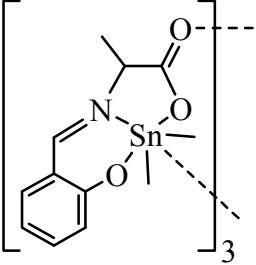
6.1.3 Übersicht der Komplexe

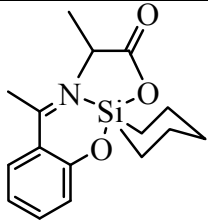
	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K1*	L43	SiCl ₂ Me ₂
K1-V2*	L43	SiCl ₂ Me ₂
K2*	L43	SiCl ₂ Me ₂
K3*	L43	SnCl ₂ Me ₂
K4*	L43	GeCl ₂ Me ₂
K5*	L43	SiCl ₂ Ph ₂
K6*	L44	SiCl ₂ Me ₂
K7*	L44	SiCl ₂ Ph ₂
K8*	L44	SnCl ₂ Me ₂
K9*	L43	Si(OEt) ₄

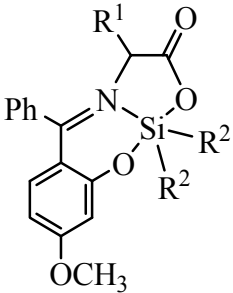
	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K10*	L1 Sal-GlyNa	SiCl ₂ Me ₂
K11*	L46 Sal-GlyLi	SiCl ₂ Ph ₂
K11-V2*	L1 Sal-GlyNa	SiCl ₂ Ph ₂
K12	L3 Sal-AlaNa	SiCl ₂ Me ₂
K13	L5 Sal-ValNa	SiCl ₂ Me ₂
K14*	L1 Sal-GlyNa	SiCl ₂ Me ₂
K15*	L1 Sal-GlyNa	SiCl ₂ Ph ₂
K16*	L6 Sal-TyrNa	SiCl ₂ Me ₂
K17*	L11 Sal-ThrNa	SiCl ₂ Me ₂

* Keine eindeutige Struktur nachweisbar. Daher wird die Umsetzung der beiden Reaktionspartner angegeben.

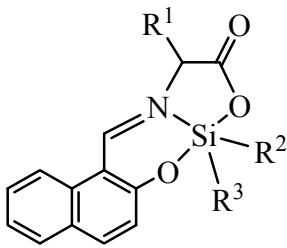
	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K18	L7 Sal-MetNa	SiCl ₂ Ph ₂
	$\text{H}_3\text{C-S-CH}_2\text{-H}_2\text{C}$ 	
K19*	L11 Sal-ThrNa	SiCl ₂ Ph ₂
K20	L14 Sal-LeuNa	SiCl ₂ Me ₂
	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC-H}_2\text{C}$ 	
K21	L15 Sal-TrpNa	SiCl ₂ Me ₂
		
K22	L16 Sal-Phe	SiCl ₂ Me ₂
		
K23*	L8 Sal-PheNa	SiCl ₂ Ph ₂
K24	L1 Sal-GlyNa	SnCl ₂ Me ₂
		

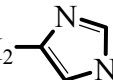
	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K25	L3 Sal-AlaNa	SnCl ₂ Me ₂
		
K26*	L5 Sal-ValNa	SnCl ₂ Me ₂
K27*	L1 Sal-GlyNa	SnClBu ₃

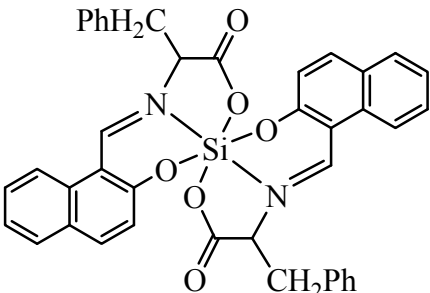
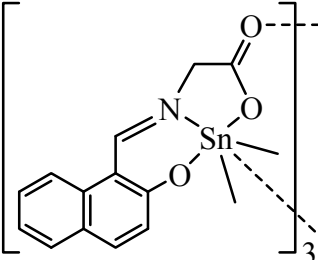
	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K28*	L2 AcPh-GlyNa	SiCl ₂ Me ₂
K29*	L2 AcPh-GlyNa	SiCl ₂ Ph ₂
K30	L4 AcPh-AlaNa	SiCl ₂ (CH ₂) ₅
		
K31*	L9 AcPh-PheNa	SiCl ₂ Me ₂

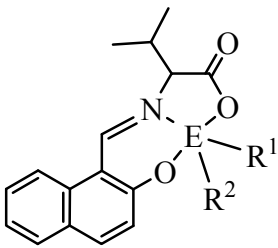
		
	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K32	L30 HMBP-GlyNa	SiCl ₂ Me ₂
	R ¹ = H, R ² = CH ₃	
K33	L30 HMBP-GlyNa	SiCl ₂ Ph ₂
	R ¹ = H, R ² = Ph	
K34	L32 HMBP-AlaNa	SiCl ₂ Ph ₂
	R ¹ = CH ₃ , R ² = Ph	

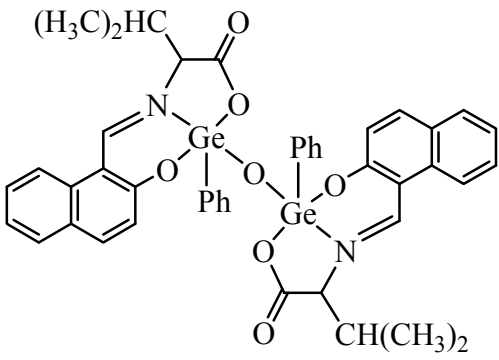
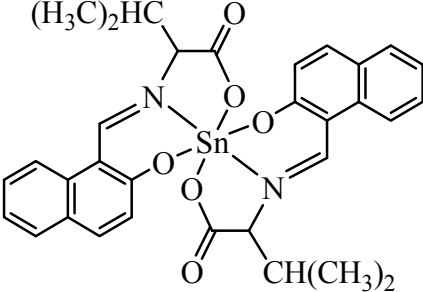
	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K35	L33 HMBP-ValNa	SiCl ₂ Me ₂
	$R^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2, R^2 = \text{CH}_3$	
K36	L35 HMBP-PheNa	SiCl ₂ Ph ₂
	$R^1 = \text{CH}_2\text{Ph}, R^2 = \text{Ph}$	
K37	L31 HMBP-PheglyNa	SiCl ₂ Ph ₂
	$R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Ph}$	

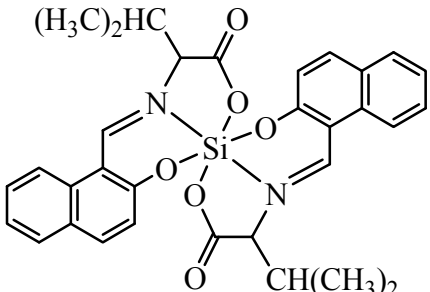
		
	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K38	L19 Naph-Gly	SiCl ₂ Me ₂
	$R^1 = \text{H}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	
K39*	L19 Naph-Gly	SiCl ₂ Ph ₂
K40	L19 Naph-Gly	SiCl ₂ MePh
	$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_3, R^3 = \text{Ph}$	
K41	L21 Naph-Phe	SiCl ₂ Me ₂
	$R^1 = \text{CH}_2\text{Ph}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	
K42*	L21 Naph-Phe	SiCl ₂ Ph ₂
K43	L20 Naph-Ala	SiCl ₂ Me ₂
	$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	
K44*	L23 Naph-Tyr	SiCl ₂ Me ₂
K45*	Naph-Thr ^[50, Ligand 1f]	SiCl ₂ Me ₂
K46*	Naph-Thr ^[50, Ligand 1f]	SiCl ₂ Ph ₂
K47*	L25 Naph-Ser	SiCl ₂ Me ₂
K48*	L25 Naph-Ser	SiCl ₂ Ph ₂
K49	L26 Naph-Met	SiCl ₂ Me ₂
	$R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	
K49_MeI	$R^1 = [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2]^+ \text{I}^-, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	
K50	L26 Naph-Met	SiCl ₂ Ph ₂
	$R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3, R^2 = R^3 = \text{Ph}$	
K51	L20 Naph-Ala	SiCl ₂ MePh
	$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{CH}_3, R^3 = \text{Ph}$	
K52	L21 Naph-Phe	SiCl ₂ MePh
	$R^1 = \text{CH}_2\text{Ph}, R^2 = \text{CH}_3, R^3 = \text{Ph}$	
K53	L20 Naph-Ala	SiCl ₂ Vin ₂
	$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = R^3 = \text{CH}=\text{CH}_2$	
K54*	L20 Naph-Ala	SiClMe ₃

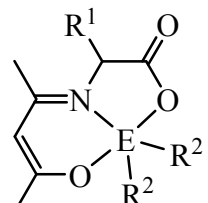
	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K55	Naph-Phegly ^[50, Ligand 1d]	SiCl ₂ Vin ₂
	$R^1 = \text{Ph}, R^2 = R^3 = \text{CH}=\text{CH}_2$	
K56	L27 Naph-Leu	SiCl ₂ Me ₂
	$R^1 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	
K57	L28 Naph-His	SiCl ₂ Me ₂
	$R^1 = \text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{NH}$  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	

	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K58*	L19 Naph-Gly	SiCl ₄
K59	L21 Naph-Phe	SiCl ₄
		
K60	L19 Naph-Gly	SnCl ₂ Me ₂
		

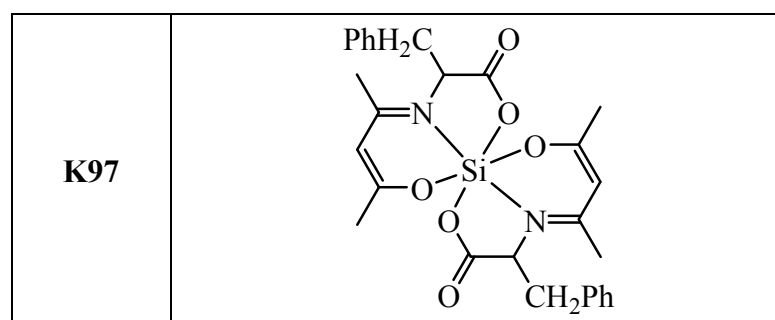
	
	ER ¹ R ²
K61	SiMe ₂
K62	SiEt ₂
K63	SiPh ₂
K64	SiMePh
K65	SiVin ₂
K66	SiMeVin
K67	SiPhVin
K68	Si(CH ₂) ₃
K69	Si(CH ₂) ₄
K70	Si(CH ₂) ₅
K71*	SiHPh
K72	GeMe ₂
K73*	GePh ₂
K74	GeMeCl
K76	SnMe ₂
K77	SnBu ₂
K79*	SnPh ₂

K75	
K78	

K80	Umsetzung L22 : $\text{SiCl}_4 = 2 : 1$
K81*	Umsetzung L22 : $\text{SiCl}_2(\text{NEt}_2)_2 = 1 : 1$
K82	Umsetzung L22 : $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4 = 2 : 1$
	
K83*	Umsetzung L22 : $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4 = 1 : 1$

		
	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K84	acac-GlyNa	SiCl_2Me_2
	$\text{R}^1 = \text{H}, \text{ER}^2\text{R}^2 = \text{Si}(\text{CH}_3)_2$	
K85	acac-GlyNa	SiCl_2Ph_2
	$\text{R}^1 = \text{H}, \text{ER}^2\text{R}^2 = \text{SiPh}_2$	
K86*	acac-Gly	SnCl_2Me_2
K87	acac-PheNa	SiCl_2Me_2
	$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{ER}^2\text{R}^2 = \text{Si}(\text{CH}_3)_2$	
K88	acac-PheNa	SiCl_2Ph_2
	$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{ER}^2\text{R}^2 = \text{SiPh}_2$	
K89	acac-PheNa	$\text{SiCl}_2\text{Vin}_2$
	$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{ER}^2\text{R}^2 = \text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	
K90	acac-PheNa	GeCl_2Me_2
	$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{ER}^2\text{R}^2 = \text{Ge}(\text{CH}_3)_2$	

	Reaktionspartner	
	Ligand	Substrat
K91*	acac-PheNa	SnCl ₂ Me ₂
	R ¹ = CH ₂ Ph, ER ² R ² = Sn(CH ₃) ₂	
K92	acac-AlaNa	SiCl ₂ Me ₂
	R ¹ = CH ₃ , ER ² R ² = Si(CH ₃) ₂	
K93	acac-ValNa	SiCl ₂ Me ₂
	R ¹ = CH(CH ₃) ₂ , ER ² R ² = Si(CH ₃) ₂	
K94	acac-LeuNa	SiCl ₂ Me ₂
	R ¹ = CH ₂ CH(CH ₃) ₂ , ER ² R ² = Si(CH ₃) ₂	
K95	acac-PheglyNa	SiCl ₂ Me ₂
	R ¹ = Ph, ER ² R ² = Si(CH ₃) ₂	
K96*	acac-ThrNa	SiCl ₂ Me ₂



K98*	Hydrosilierungsreaktion von K89 mit SiCl ₂ Ph ₂
K99*	Hydrosilierungsreaktion von K53 mit SiCl ₂ Me ₂

6.2 Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen

Verbindung		L21	L22 Tieftemperatur- form	L22 Hochtemperatur- form
Summenformel		C ₂₀ H ₁₇ NO ₃	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃
Kristallsystem		monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Kristallgröße [mm]		0,26 x 0,12 x 0,08	0,38 x 0,21 x 0,12	0,38 x 0,21 x 0,12
Zellkonstanten	a [Å]	13,9075(7)	16,1936(9)	5,3493(5)
	b [Å]	10,7608(5)	10,2433(7)	10,4044(2)
	c [Å]	11,3232(6)	16,7029(9)	12,7115(2)
	α [°]	90	90	90
	β [°]	108,041(4)	93,609(4)	94,690(7)
	γ [°]	90	90	90
T [K]		295(2)	153(2)	253(2)
θ _{max} [°]		27,50	27,09	27,42
R _{int}		0,0302	0,0696	0,0000
R ₁ ; wR ₂ [I>2σ(I)]		0,0402; 0,1004	0,0506; 0,0903	0,0320; 0,0713
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)		0,0572; 0,1068	0,0920; 0,1082	0,0508; 0,0786
gem. / unabh. Reflexe		7203 / 3705	23665 / 11815	1674 / 1674
Restraints / Parameter		0 / 231	1 / 772	32 / 212
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		0,194; -0,173	0,172; -0,180	0,157; -0,107
Z / ber. Dichte [g/cm ³]		4 / 1,316	8 / 1,303	2 / 1,278
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0,089	0,090	0,088
F (000)		672	1152	288
hkl-Bereich		0 ≤ h ≤ 18 -13 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 13	-20 ≤ h ≤ 20 -13 ≤ k ≤ 13 -21 ≤ l ≤ 21	-6 ≤ h ≤ 6 0 ≤ k ≤ 13 0 ≤ l ≤ 16
Goodness of fit		0,988	1,089	0,977

Verbindung		K18	K24	K25
Summenformel		C ₂₄ H ₂₃ NO ₃ Si	C ₁₂ H ₁₇ NO ₄ Sn	C ₃₆ H ₄₅ N ₃ O ₉ Sn ₃
Kristallsystem		monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Kristallgröße [mm]		0,39 x 0,33 x 0,23	0,50 x 0,39 x 0,25	0,17 x 0,10 x 0,05
Zellkonstanten	a [Å]	15,4573(4)	10,0554(2)	16,5339(10)
	b [Å]	27,8535(7)	14,5120(3)	9,2563(3)
	c [Å]	10,3253(6)	9,9613(2)	28,661(2)
	α [°]	90	90	90
	β [°]	93,294(3)	113,012(1)	115,955(5)
	γ [°]	90	90	90
T [K]		200(2)	153(2)	200(2)
θ _{max} [°]		27,50	28,00	27,00
R _{int}		0,0000	0,0205	0,0320
R ₁ ; wR ₂ [I>2σ(I)]		0,0437; 0,1123	0,0176; 0,0448	0,0395; 0,1057
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)		0,0697; 0,1193	0,0195; 0,0456	0,0457; 0,1133
gem. / unabh. Reflexe		10193 / 10193	15046 / 3228	14788 / 8199
Restraints / Parameter		84 / 582	0 / 174	0 / 469
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		0,351; -0,606	0,386; -0,623	0,751; -1,480
Z / ber. Dichte [g/cm ³]		8 / 1,298	4 / 1,777	4 / 1,718
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0,225	1,916	1,940
F (000)		1824	712	2016
hkl-Bereich		-20 ≤ h ≤ 20 0 ≤ k ≤ 36 0 ≤ l ≤ 13	-13 ≤ h ≤ 13 -16 ≤ k ≤ 19 -13 ≤ l ≤ 12	-21 ≤ h ≤ 20 -11 ≤ k ≤ 11 -36 ≤ l ≤ 19
Goodness of fit		0,958	1,132	1,024

Verbindung		K30	K33	K34
Summenformel		$C_{16}H_{21}NO_3Si$	$C_{28}H_{23}NO_4Si$	$C_{30}H_{26}Cl_3NO_4Si$
Kristallsystem		triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe		$P-1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Kristallgröße [mm]		0,30 x 0,15 x 0,05	0,34 x 0,34 x 0,17	0,33 x 0,25 x 0,13
Zellkonstanten	a [Å]	6,7236(5)	10,7366(3)	17,1316(8)
	b [Å]	7,2935(5)	9,5341(4)	10,1173(3)
	c [Å]	16,1649(11)	22,6716(7)	18,2252(8)
	α [°]	77,570(6)	90	90
	β [°]	80,354(5)	91,603(2)	117,195(3)
	γ [°]	89,412(6)	90	90
T [K]		173(2)	150(2)	153(2)
θ_{\max} [°]		26,92	27,49	27,49
R_{int}		0,0901	0,0000	0,0601
R_1 ; wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]		0,0420; 0,0991	0,0321; 0,0825	0,0436; 0,0973
R_1 ; wR_2 (alle Daten)		0,0565; 0,1074	0,0421; 0,0868	0,0567; 0,1064
gem. / unabh. Reflexe		21695 / 3290	5326 / 5326	43582 / 6398
Restraints / Parameter		0 / 197	0 / 308	24 / 390
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]		0,377; -0,279	0,330; -0,311	0,305; -0,453
Z / ber. Dichte [g/cm^3]		2 / 1,321	4 / 1,333	4 / 1,416
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0,164	0,137	0,406
F (000)		324	976	1240
hkl-Bereich		-8 $\leq h \leq$ 8 -9 $\leq k \leq$ 9 -20 $\leq l \leq$ 20	-13 $\leq h \leq$ 13 0 $\leq k \leq$ 12 0 $\leq l \leq$ 29	-22 $\leq h \leq$ 22 -13 $\leq k \leq$ 13 -23 $\leq l \leq$ 23
Goodness of fit		1,106	1,020	1,111

Verbindung		K38	K40	K41
Summenformel		$C_{15}H_{15}NO_3Si$	$C_{61}H_{52}Cl_3N_3O_9Si_3$	$C_{22}H_{21}NO_3Si$
Kristallsystem		triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe		<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Kristallgröße [mm]		0,46 x 0,39 x 0,20	0,60 x 0,50 x 0,04	0,49 x 0,37 x 0,28
Zellkonstanten	a [Å]	9,7694(2)	12,1050(5)	9,3778(2)
	b [Å]	9,8361(2)	15,7635(7)	13,7396(4)
	c [Å]	15,1116(4)	15,9191(6)	14,8790(4)
	α [°]	83,558(1)	75,050(3)	90
	β [°]	72,960(1)	73,375(3)	90
	γ [°]	83,872(2)	78,656(3)	90
T [K]		103(2)	153(2)	153(2)
θ_{\max} [°]		28,00	26,97	27,99
R_{int}		0,0214	0,0915	0,0244
R_1 ; wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]		0,0332; 0,0846	0,0663; 0,1556	0,0299; 0,0750
R_1 ; wR_2 (alle Daten)		0,0390; 0,0883	0,0961; 0,1810	0,0356; 0,0791
gem. / unabh. Reflexe		22782 / 6624	47540 / 11943	14272 / 4619
Restraints / Parameter		0 / 373	0 / 715	0 / 254
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]		0,371; -0,292	0,757; -0,945	0,267; -0,169
Z / ber. Dichte [g/cm^3]		4 / 1,378	2 / 1,384	4 / 1,301
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0,177	0,291	0,145
F (000)		600	1208	792
hkl-Bereich		-12 $\leq h \leq$ 12 -12 $\leq k \leq$ 12 -19 $\leq l \leq$ 19	-15 $\leq h \leq$ 15 -20 $\leq k \leq$ 20 -20 $\leq l \leq$ 20	-9 $\leq h \leq$ 12 -18 $\leq k \leq$ 17 -19 $\leq l \leq$ 19
Flack-Parameter		-	-	-0,10(9)
Goodness of fit		1,038	1,102	1,046

Verbindung		K43	K49_MeI	K51
Summenformel		C ₁₆ H ₁₇ NO ₃ Si	C ₂₃ H ₃₂ INO ₄ SSi	C ₄₃ H ₃₉ Cl ₃ N ₂ O ₆ Si ₂
Kristallsystem		monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe		<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>
Kristallgröße [mm]		0,30 x 0,28 x 0,15	0,15 x 0,05 x 0,05	0,40 x 0,35 x 0,30
Zellkonstanten	a [Å]	8,0857(2)	11,2658(6)	17,2281(8)
	b [Å]	10,3710(3)	12,0580(5)	27,2203(13)
	c [Å]	18,0590(6)	18,7312(10)	10,7122(5)
	α [°]	90	90	90
	β [°]	101,641(2)	100,332(4)	124,814(3)
	γ [°]	90	90	90
T [K]		153(2)	153(2)	153(2)
θ _{max} [°]		27,49	27,00	27,50
R _{int}		0,0301	0,0000	0,0000
R ₁ ; wR ₂ [I>2σ(I)]		0,0360; 0,0960	0,0486; 0,0889	0,0398; 0,1017
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)		0,0462; 0,1027	0,1231; 0,1037	0,0555; 0,1071
gem. / unabh. Reflexe		21377 / 3406	5458 / 5458	4732 / 4732
Restraints / Parameter		0 / 197	0 / 285	3 / 277
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		0,313; -0,285	0,555; -0,727	0,494; -0,456
Z / ber. Dichte [g/cm ³]		4 / 1,341	4 / 1,522	4 / 1,356
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0,168	1,439	0,330
F (000)		632	1168	1752
hkl-Bereich		-10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -23 ≤ l ≤ 23	-14 ≤ h ≤ 14 0 ≤ k ≤ 15 0 ≤ l ≤ 23	-22 ≤ h ≤ 18 0 ≤ k ≤ 35 0 ≤ l ≤ 13
Goodness of fit		1,021	0,900	1,006

Verbindung		K53	K55	K56
Summenformel		C ₁₈ H ₁₇ NO ₃ Si	C ₂₃ H ₁₉ NO ₃ Si	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃ Si
Kristallsystem		triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe		<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Cc</i>
Kristallgröße [mm]		0,18 x 0,17 x 0,15	0,45 x 0,30 x 0,30	0,55 x 0,48 x 0,30
Zellkonstanten	a [Å]	11,1966(5)	8,5543(3)	12,4010(11)
	b [Å]	11,8862(5)	24,0927(8)	22,9842(14)
	c [Å]	14,1113(7)	9,7971(4)	7,2030(6)
	α [°]	68,634(3)	90	90
	β [°]	72,438(4)	113,265(3)	119,134(6)
	γ [°]	66,638(3)	90	90
T [K]		153(2)	153(2)	153(2)
θ _{max} [°]		27,50	27,50	27,50
R _{int}		0,0000	0,0466	0,0314
R ₁ ; wR ₂ [I>2σ(I)]		0,0400; 0,0924	0,0355; 0,0898	0,0294; 0,0773
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)		0,0485; 0,0985	0,0397; 0,0932	0,0310; 0,0790
gem. / unabh. Reflexe		7237 / 7237	14740 / 4219	9107 / 3883
Restraints / Parameter		0 / 433	0 / 261	2 / 229
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		0,452; -0,366	0,376; -0,278	0,252; -0,176
Z / ber. Dichte [g/cm ³]		4 / 1,361	4 / 1,380	4 / 1,265
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0,163	0,152	0,147
F (000)		680	808	728
hkl-Bereich		-13 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 15 0 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 10 -31 ≤ k ≤ 31 -12 ≤ l ≤ 12	-16 ≤ h ≤ 16 -29 ≤ k ≤ 29 -9 ≤ l ≤ 9
Flack-Parameter		-	-	0,06(9)
Goodness of fit		1,072	1,071	1,038

Verbindung		K59	K60	K62
Summenformel		C ₄₁ H ₃₁ Cl ₃ N ₂ O ₆ Si	C ₄₇ H ₄₇ Cl ₆ N ₃ O ₉ Sn ₃	C ₄₁ H ₅₁ Cl ₃ N ₂ O ₆ Si ₂
Kristallsystem		triklin	monoklin	trigonal
Raumgruppe		<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 3 ₂
Kristallgröße [mm]		0,45 x 0,40 x 0,26	0,53 x 0,43 x 0,09	0,40 x 0,35 x 0,20
Zellkonstanten	a [Å]	12,2640(6)	11,6596(4)	17,1006(4)
	b [Å]	13,4199(6)	22,8632(6)	17,1006(4)
	c [Å]	13,7332(6)	20,4610(6)	12,5741(3)
	α [°]	109,125(3)	90	90
	β [°]	98,871(4)	98,789(3)	90
	γ [°]	115,168(3)	90	120
T [K]		153(2)	200(2)	153(2)
θ _{max} [°]		27,49	27,50	27,47
R _{int}		0,0348	0,0000	0,0000
R ₁ ; wR ₂ [I>2σ(I)]		0,0313; 0,0757	0,0418; 0,1093	0,0723; 0,1838
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)		0,0385; 0,0821	0,0554; 0,1146	0,0972; 0,2073
gem. / unabh. Reflexe		43655 / 8261	12382 / 12382	9768 / 9768
Restraints / Parameter		18 / 510	96 / 673	25 / 516
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		0,352; -0,251	1,311; -0,981	0,532; -0,845
Z / ber. Dichte [g/cm ³]		2 / 1,431	4 / 1,684	3 / 1,299
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0,338	1,730	0,320
F (000)		808	2696	1314
hkl-Bereich		-15 ≤ h ≤ 15 -17 ≤ k ≤ 17 -17 ≤ l ≤ 17	-15 ≤ h ≤ 14 0 ≤ k ≤ 29 0 ≤ l ≤ 26	-22 ≤ h ≤ 11 0 ≤ k ≤ 22 -16 ≤ l ≤ 16
Flack-Parameter		-	-	0,04(14)
Goodness of fit		1,052	0,999	1,068

Verbindung		K63	K68	K70
Summenformel		C ₂₉ H ₂₆ Cl ₃ NO ₃ Si	C ₁₉ H ₂₁ NO ₃ Si	C ₂₁ H ₂₅ NO ₃ Si
Kristallsystem		orthorhombisch	monoklin	trigonal
Raumgruppe		<i>P</i> ₂₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₃₂
Kristallgröße [mm]		0,49 x 0,37 x 0,35	0,33 x 0,22 x 0,15	0,40 x 0,25 x 0,25
Zellkonstanten	a [Å]	9,7871(2)	10,0735(5)	11,4794(5)
	b [Å]	10,8431(2)	16,0660(6)	11,4794(5)
	c [Å]	25,8544(6)	10,7523(5)	13,1483(6)
	α [°]	90	90	90
	β [°]	90	96,576(4)	90
	γ [°]	90	90	120
T [K]		153(2)	153(2)	153(2)
θ _{max} [°]		28,00	27,50	27,45
R _{int}		0,0216	0,0000	0,0000
R ₁ ; wR ₂ [I > 2σ(I)]		0,0316; 0,0751	0,0296; 0,0773	0,0454; 0,1012
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)		0,0376; 0,0786	0,0390; 0,0801	0,0543; 0,1049
gem. / unabh. Reflexe		18778 / 6607	3954 / 3954	4546 / 4546
Restraints / Parameter		0 / 340	0 / 227	1 / 237
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		0,502; -0,430	0,336; -0,177	0,225; -0,203
Z / ber. Dichte [g/cm ³]		4 / 1,382	4 / 1,304	3 / 1,220
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0,410	0,152	0,137
F (000)		1184	720	588
hkl-Bereich		-12 ≤ h ≤ 11 -8 ≤ k ≤ 14 -33 ≤ l ≤ 33	-13 ≤ h ≤ 13 0 ≤ k ≤ 20 0 ≤ l ≤ 13	-14 ≤ h ≤ 7 0 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17
Flack-Parameter		0,01(4)	-	-0,09(14)
Goodness of fit		1,041	1,037	1,155

Verbindung		K72	K74	K75
Summenformel		$C_{18}H_{21}GeNO_3$	$C_{17}H_{18}ClGeNO_3$	$C_{89}H_{81}Cl_3Ge_4N_4O_{14}$
Kristallsystem		trigonal	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe		$P3_2$	$P2_12_12_1$	$P-1$
Kristallgröße [mm]		0,55 x 0,30 x 0,30	0,60 x 0,25 x 0,20	0,40 x 0,20 x 0,20
Zellkonstanten	a [Å]	11,5388(5)	9,3138(3)	11,4185(5)
	b [Å]	11,5388(5)	10,8417(5)	12,0876(6)
	c [Å]	11,4295(5)	16,9196(5)	16,5054(8)
	α [°]	90	90	110,740(4)
	β [°]	90	90	100,151(4)
	γ [°]	120	90	100,061(4)
T [K]		153(2)	153(2)	133(2)
θ_{\max} [°]		27,49	28,00	27,48
R_{int}		0,0000	0,0000	0,1284
R_1 ; wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]		0,0307; 0,0762	0,0229; 0,0561	0,0614; 0,1764
R_1 ; wR_2 (alle Daten)		0,0332; 0,0785	0,0258; 0,0574	0,0781; 0,1957
gem. / unabh. Reflexe		3898 / 3898	4132 / 4132	69069 / 9200
Restraints / Parameter		1 / 212	0 / 211	38 / 577
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]		0,323; -0,666	0,272; -0,482	0,878; -1,445
Z / ber. Dichte [g/cm^3]		3 / 1,406	4 / 1,525	1 / 1,497
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		1,757	1,962	1,636
F (000)		576	800	934
hkl-Bereich		$-14 \leq h \leq 7$ $0 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 13$	$-12 \leq h \leq 12$ $0 \leq k \leq 14$ $0 \leq l \leq 22$	$-14 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 21$
Flack-Parameter		-0,004(10)	-0,009(7)	-
Goodness of fit		1,062	1,040	1,041

Verbindung		K76_P3 ₂	K76_P-1	K77
Summenformel		C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ Sn	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ Sn	C ₂₄ H ₃₃ NO ₃ Sn
Kristallsystem		trigonal	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe		<i>P</i> 3 ₂	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Kristallgröße [mm]		0,40 x 0,18 x 0,18	0,40 x 0,38 x 0,31	0,50 x 0,38 x 0,32
Zellkonstanten	a [Å]	11,6246(5)	8,3148(5)	9,2326(3)
	b [Å]	11,6246(5)	8,6633(5)	14,8212(5)
	c [Å]	11,5864(5)	12,4320(8)	17,0034(6)
	α [°]	90	71,030(5)	90
	β [°]	90	87,440(6)	90
	γ [°]	120	84,553(5)	90
T [K]		200(2)	153(2)	153(2)
θ _{max} [°]		27,49	27,50	27,50
R _{int}		0,0529	0,0905	0,0000
R ₁ ; wR ₂ [I>2σ(I)]		0,0209; 0,0535	0,0344; 0,0954	0,0205; 0,0559
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)		0,0213; 0,0539	0,0348; 0,0960	0,0221; 0,0565
gem. / unabh. Reflexe		14771 / 4141	13032 / 3859	5322 / 5322
Restraints / Parameter		1 / 216	0 / 212	100 / 303
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		0,398; -1,080	0,812; -2,387	0,864; -0,362
Z / ber. Dichte [g/cm ³]		3 / 1,536	2 / 1,647	4 / 1,434
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		1,426	1,530	1,122
F (000)		630	420	1032
hkl-Bereich		-15 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 14	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -16 ≤ l ≤ 16	-11 ≤ h ≤ 11 0 ≤ k ≤ 19 0 ≤ l ≤ 22
Flack-Parameter		-0,016(15)	-	-0,022(17)
Goodness of fit		1,125	1,119	1,080

Verbindung		K78	K82	K84
Summenformel		C ₃₃ H ₃₄ N ₂ O ₇ Sn	C ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₈ Si	C ₉ H ₁₅ NO ₃ Si
Kristallsystem		triklin	tetragonal	triklin
Raumgruppe		<i>P</i> -1	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> -1
Kristallgröße [mm]		0,30 x 0,20 x 0,18	0,50 x 0,45 x 0,30	0,45 x 0,30 x 0,20
Zellkonstanten	a [Å]	10,4688(5)	30,0121(13)	8,4016(4)
	b [Å]	12,2437(6)	30,0121(13)	9,9275(5)
	c [Å]	13,4006(7)	16,4324(7)	14,1571(8)
	α [°]	100,391(4)	90	106,516(5)
	β [°]	102,456(4)	90	94,944(4)
	γ [°]	111,831(4)	90	99,841(4)
T [K]		173(2)	153(2)	153(2)
θ _{max} [°]		27,44	27,50	26,99
R _{int}		0,0883	0,0000	0,0000
R ₁ ; wR ₂ [I>2σ(I)]		0,0787; 0,1821	0,1693; 0,4115	0,0348; 0,0874
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)		0,0889; 0,1904	0,2188; 0,4394	0,0408; 0,0931
gem. / unabh. Reflexe		48130 / 6598	8188 / 8188	4790 / 4790
Restraints / Parameter		0 / 396	0 / 399	0 / 261
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		3,348; -2,603	1,473; -0,700	0,381; -0,263
Z / ber. Dichte [g/cm ³]		2 / 1,535	16 / 1,161	4 / 1,283
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0,909	0,113	0,196
F (000)		704	5408	456
hkl-Bereich		-13 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -17 ≤ l ≤ 17	-27 ≤ h ≤ 27 0 ≤ k ≤ 38 0 ≤ l ≤ 20	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 0 ≤ l ≤ 18
Goodness of fit		1,218	1,405	1,061

Verbindung		K87	K88	K89
Summenformel		C ₃₃ H ₄₃ Cl ₃ N ₂ O ₆ Si ₂	C ₂₆ H ₂₅ NO ₃ Si	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ Si
Kristallsystem		tetragonal	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe		<i>P</i> 4 ₃	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Kristallgröße [mm]		0,40 x 0,15 x 0,15	0,38 x 0,15 x 0,15	0,45 x 0,32 x 0,25
Zellkonstanten	a [Å]	20,4207(6)	7,6984(2)	7,3810(3)
	b [Å]	20,4207(6)	16,1638(5)	14,0840(6)
	c [Å]	8,6643(3)	17,8874(6)	16,5822(7)
	α [°]	90	90	90
	β [°]	90	90	90
	γ [°]	90	90	90
T [K]		153(2)	153(2)	153(2)
θ _{max} [°]		27,50	27,50	27,49
R _{int}		0,0000	0,0000	0,0383
R ₁ ; wR ₂ [I>2σ(I)]		0,0364; 0,0666	0,0422; 0,0927	0,0289; 0,0738
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)		0,0584; 0,0728	0,0530; 0,1005	0,0320; 0,0762
gem. / unabh. Reflexe		8229 / 8229	5095 / 5095	22686 / 3960
Restraints / Parameter		1 / 423	0 / 282	0 / 214
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		0,414; -0,326	0,231; -0,247	0,211; -0,210
Z / ber. Dichte [g/cm ³]		4 / 1,335	4 / 1,276	4 / 1,262
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0,365	0,133	0,150
F (000)		1528	904	696
hkl-Bereich		-26 ≤ h ≤ 26 -26 ≤ k ≤ 26 -11 ≤ l ≤ 11	-9 ≤ h ≤ 10 0 ≤ k ≤ 20 0 ≤ l ≤ 23	-9 ≤ h ≤ 9 0 ≤ k ≤ 18 0 ≤ l ≤ 21
Flack-Parameter		0,03(5)	0,03(14)	0,02(9)
Goodness of fit		0,911	1,141	1,071

Verbindung		K90	K92	K93 α-Form
Summenformel		$C_{33}H_{43}Cl_3Ge_2N_2O_6$	$C_{10}H_{17}NO_3Si$	$C_{12}H_{21}NO_3Si$
Kristallsystem		tetragonal	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe		$P4_3$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Kristallgröße [mm]		0,50 x 0,22 x 0,20	0,50 x 0,30 x 0,29	0,40 x 0,21 x 0,18
Zellkonstanten	a [Å]	20,4114(4)	7,5713(3)	7,7870(3)
	b [Å]	20,4114(4)	8,2751(4)	8,1899(2)
	c [Å]	8,8228(2)	19,1774(10)	22,0975(6)
	α [°]	90	90	90
	β [°]	90	90	90
	γ [°]	90	90	90
T [K]		153(2)	153(2)	203(2)
θ_{\max} [°]		27,50	27,49	27,50
R_{int}		0,0000	0,0000	0,0000
R_1 ; wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]		0,0258; 0,0542	0,0280; 0,0745	0,0407; 0,1141
R_1 ; wR_2 (alle Daten)		0,0336; 0,0555	0,0289; 0,0753	0,0456; 0,1188
gem. / unabh. Reflexe		8185 / 8185	2738 / 2738	3236 / 3236
Restraints / Parameter		1 / 423	0 / 145	74 / 207
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]		0,433; -0,471	0,213; -0,233	0,371; -0,433
Z / ber. Dichte [g/cm^3]		4 / 1,473	4 / 1,257	4 / 1,204
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		1,897	0,184	0,164
F (000)		1672	488	552
hkl-Bereich		$-26 \leq h \leq 26$ $-26 \leq k \leq 26$ $-10 \leq l \leq 11$	$-9 \leq h \leq 9$ $0 \leq k \leq 10$ $0 \leq l \leq 24$	$-10 \leq h \leq 10$ $0 \leq k \leq 10$ $0 \leq l \leq 28$
Flack-Parameter		-0,004(6)	-0,11(10)	-0,01(18)
Goodness of fit		0,871	1,080	0,998

Verbindung		K93 β -Form	K93 γ -Form	K94
Summenformel		C ₁₂ H ₂₁ NO ₃ Si	C ₁₂ H ₂₁ NO ₃ Si	C ₁₃ H ₂₃ NO ₃ Si
Kristallsystem		monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe		<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Kristallgröße [mm]		0,40 x 0,21 x 0,18	0,40 x 0,21 x 0,18	0,50 x 0,50 x 0,40
Zellkonstanten	a [Å]	15,3969(3)	8,1638(2)	8,3081(5)
	b [Å]	8,17630(10)	22,1219(5)	7,7729(3)
	c [Å]	22,1067(5)	22,9329(7)	12,0313(7)
	α [°]	90	90	90
	β [°]	90,010(2)	90	101,882(5)
	γ [°]	90	90	90
T [K]		153(2)	123(2)	153(2)
θ_{\max} [°]		27,48	27,50	27,49
R _{int}		0,0000	0,0000	0,0000
R ₁ ; wR ₂ [I > 2 σ (I)]		0,0394; 0,1014	0,0413; 0,1058	0,0248; 0,0687
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)		0,0449; 0,1065	0,0530; 0,1142	0,0253; 0,0691
gem. / unabh. Reflexe		12497 / 12497	9512 / 9512	3471 / 3471
Restraints / Parameter		161 / 715	0 / 479	1 / 173
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		0,239; -0,310	0,235; -0,325	0,235; -0,160
Z / ber. Dichte [g/cm ³]		8 / 1,219	12 / 1,229	2 / 1,177
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0,166	0,168	0,155
F (000)		1104	1656	292
hkl-Bereich		-19 ≤ h ≤ 19 -10 ≤ k ≤ 10 0 ≤ l ≤ 28	-10 ≤ h ≤ 10 0 ≤ k ≤ 28 0 ≤ l ≤ 29	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 0 ≤ l ≤ 15
Flack-Parameter		0,03(8)	-0,01(9)	-0,05(7)
Goodness of fit		1,038	1,045	1,074

Verbindung		K95
Summenformel		$C_{16}H_{20}Cl_3NO_3Si$
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Kristallgröße [mm]		0,35 x 0,22 x 0,20
Zellkonstanten	a [Å]	14,3482(6)
	b [Å]	10,9590(3)
	c [Å]	12,6052(5)
	α [°]	90
	β [°]	90,866(3)
	γ [°]	90
T [K]		153(2)
θ_{\max} [°]		27,49
R_{int}		0,0000
R_1 ; wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]		0,0336; 0,0850
R_1 ; wR_2 (alle Daten)		0,0413; 0,0898
gem. / unabh. Reflexe		4538 / 4538
Restraints / Parameter		15 / 248
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]		0,272; -0,291
Z / ber. Dichte [g/cm^3]		4 / 1,370
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0,536
F (000)		848
hkl-Bereich		$0 \leq h \leq 18$ $-14 \leq k \leq 0$ $-16 \leq l \leq 16$
Goodness of fit		1,020

6.3 Berechnungsformeln

In dieser Arbeit wird die folgende Formel^[79] zur Ermittlung der Koordinationsgeometrie verwendet, wobei β den größten und α den zweitgrößten Winkel im Koordinationspolyeder darstellt:

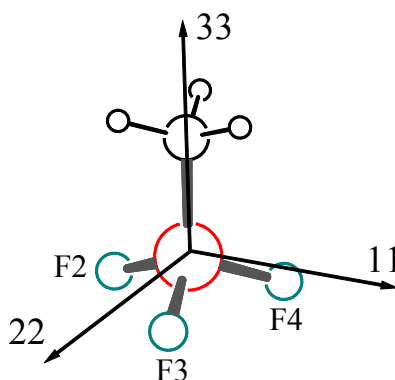
$$\tau = (\beta - \alpha) / 60$$

Der Wert des Geometrieparameters τ liegt im Falle der idealen quadratischen Pyramide bei 0 und bei der idealen trigonalen Bipyramide bei 1.

6.4 Tabellen zu quantenchemischen Berechnungen

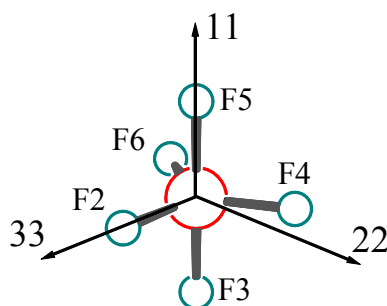
Anbei werden die Hauptkomponenten des Tensors der chemischen Abschirmung für das Siliciumatom in den Verbindungen SiMeF_3 , $[\text{SiF}_5]^-$, $[\text{SiMeF}_4]^-$ (Methylgruppe besetzt axiale bzw. äquatoriale Position), $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{SiMeF}_5]^{2-}$, $[\text{SiMe}_2\text{F}_4]^{2-}$ (*trans*- bzw. *cis*-Stellung der Methylgruppen), SiH_3Me , SiH_3OH , SiH_3NH_2 , SiH_3Cl , SiH_3Br , SiH_3SH und SiH_3PH_2 dargestellt. Die Bezeichnung der Atome bezieht sich auf die Log-Files der NBO-Analyse (Ausgabedateien der Berechnungen). In den Tabellen werden die wichtigsten Anteile der Hauptkomponenten und der isotrope Wert des Tensors der chemischen Abschirmung [ppm] für das jeweilige Siliciumatom wiedergegeben. Die Summe der jeweiligen Anteile [ppm] bezieht sich auf die Gesamtheit der Anteile, nicht nur auf die hier aufgelisteten. Die Abkürzung „CR“ steht für core (Kern) und „LP“ für lone pair (freies Elektronenpaar).

SiMeF_3



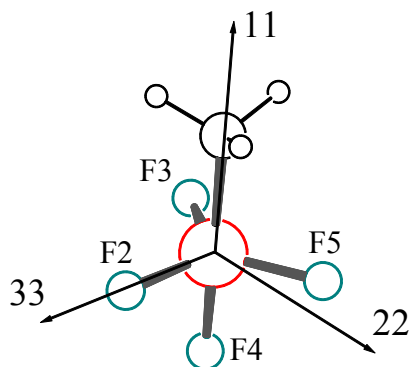
NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-F2	-16,75	-72,98	-77,73	-55,82
Si1-F3	-73,24	-16,64	-77,63	-55,83
Si1-F4	-44,76	-45,09	-77,53	-55,79
Si1-C5	-188,84	-188,8	7,52	-123,38
Si1(CR) 1s	495,07	495,07	495,07	495,07
Si1(CR) 2s	79,43	79,43	79,39	79,41
Si1(CR) 2p	5,17	5,19	52,69	21,02
Si1(CR) 2p	35,14	36,6	27,19	32,97
Si1(CR) 2p	36,62	35,16	27,27	33,02
Summe	358,66	358,75	443,03	386,81

[SiF₅]⁻



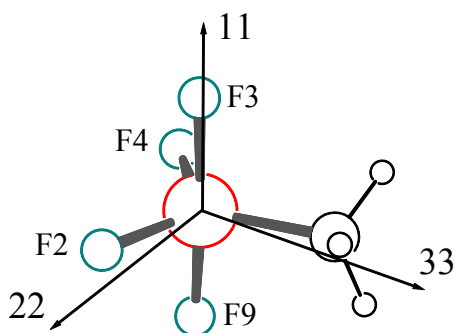
NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-F2	-75,79	-53,94	3,01	-42,24
Si1-F3	3,02	-46,96	-46,94	-30,29
Si1-F4	-75,76	-12,79	-38,1	-42,22
Si1-F5	3,02	-46,96	-46,94	-30,29
Si1-F6	-75,76	-9,64	-41,25	-42,22
Si1(CR) 1s	495,80	495,8	495,80	495,8
Si1(CR) 2s	78,49	78,5	78,5	78,5
Si1(CR) 2p	26,88	52,7	48,69	42,75
Si1(CR) 2p	26,85	48,69	52,7	42,74
Si1(CR) 2p	52,72	31,74	31,75	38,74
Summe	431,13	499,95	499,99	477,02

$[\text{SiMeF}_4]^-$ Methylgruppe besetzt axiale Position

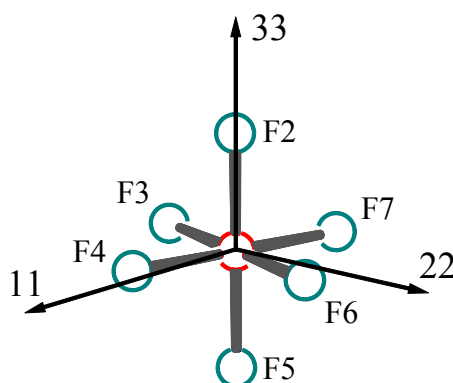


NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-F2	-71,89	-25,54	2,17	-31,75
Si1-F3	-71,87	-4,92	-18,45	-31,74
Si1-F4	2,88	-41,42	-41,29	-26,61
Si1-F5	-71,87	-4,58	-18,79	-31,74
Si1-C6	4,76	-91,23	-91,18	-59,22
Si1(CR) 1s	495,05	495,05	495,05	495,05
Si1(CR) 2s	79,32	79,34	79,34	79,33
Si1(CR) 2p	27,94	52,67	10,16	30,26
Si1(CR) 2p	27,92	10,16	52,67	30,25
Si1(CR) 2p	52,7	26,10	26,12	34,98
F2(LP)	-13,36	-10,91	0,91	-7,79
F3(LP)	-13,32	-2,11	-7,87	-7,77
F5(LP)	-13,32	-1,96	-8,02	-7,77
Summe	426,92	460,27	460,35	449,18

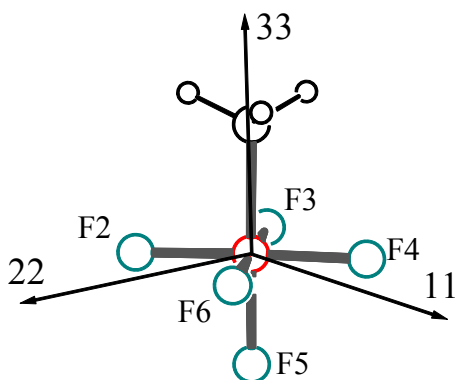
$[\text{SiMeF}_4]^-$ Methylgruppe besetzt äquatoriale Position



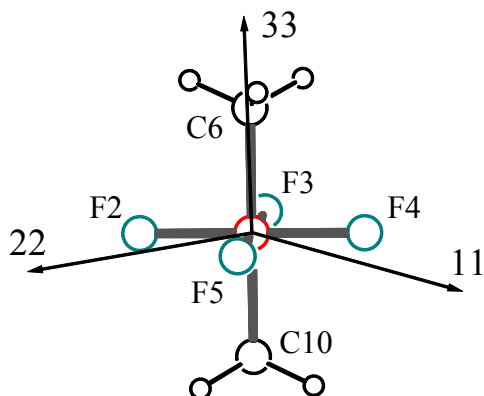
NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-F2	-69,2	-3,6	-48,45	-40,42
Si1-F3	2,53	-31,37	-43,18	-24
Si1-F4	-69,60	-26,62	-25,86	-40,69
Si1-C5	-154,40	-92,19	-0,15	-82,25
Si1-F9	2,36	-31,96	-43,5	-24,36
Si1(CR) 1s	495,07	495,07	495,07	495,07
Si1(CR) 2s	79,35	79,34	79,32	79,34
Si1(CR) 2p	51,16	28,4	30,42	36,66
Si1(CR) 2p	7,90	42,46	51,45	33,94
Si1(CR) 2p	14,56	52,49	49,15	38,73
F2(LP)	-13,27	0,25	-6	-6,34
F4(LP)	-13,27	-2,75	-3,01	-6,34
Summe	350,34	489,60	491,10	443,68



NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-F2	-36,68	-36,71	2,67	-23,57
Si1-F5*	-10,24	-10,24	0,04	-6,81
Si1-F3	-33,86	-0,17	-36,68	-23,57
Si1-F6*	-9,50	-0,7	-10,24	-6,81
Si1-F4	-0,19	-33,83	-36,68	-23,57
Si1-F5	-36,68	-36,71	2,67	-23,57
Si1-F2*	-10,24	-10,24	0,04	-6,81
Si1-F6	-33,86	-0,17	-36,68	-23,57
Si1-F3*	-9,50	-0,7	-10,24	-6,81
Si1-F7	-0,19	-33,83	-36,68	-23,57
Si1-F4*	-0,71	-9,49	-10,24	-6,81
Si1(CR) 1s	495,58	495,58	495,58	495,58
Si1(CR) 2s	78,68	78,68	78,68	78,68
Si1(CR) 2p	47,69	45,54	48,62	47,28
Si1(CR) 2p	48,46	48,18	45,25	47,3
Si1(CR) 2p	45,67	48,17	48,02	47,28
Summe	516,56	516,71	516,76	516,65

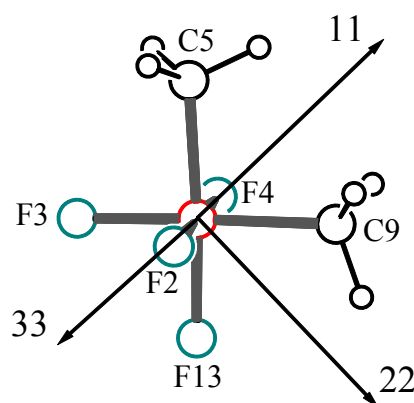


NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-F2	-7,26	-6,99	-34,85	-16,37
Si1-F4*	-1,58	-1,57	-11,46	-4,87
Si1-F3	-6,73	-6,97	-34,79	-16,16
Si1-F6*	-1,44	-1,43	-11,36	-4,74
Si1-F4	-6,71	-6,98	-34,72	-16,14
Si1-F2*	-1,43	-1,43	-11,36	-4,74
Si1-F5	-30,18	-30,17	2,65	-19,23
Si1-C7*	-10,39	-10,4	0,06	-6,91
Si1-F6	-7,27	-6,97	-34,78	-16,34
Si1-F3*	-1,58	-1,57	-11,46	-4,87
Si1-C7	-60,60	-60,52	4,29	-38,95
Si1-F5*	-17,36	-17,35	0,12	-11,53
Si1(CR) 1s	495,09	495,09	495,09	495,09
Si1(CR) 2s	79,23	79,23	79,24	79,23
Si1(CR) 2p	45,26	45,77	52,64	47,89
Si1(CR) 2p	52,64	-0,97	45,08	32,25
Si1(CR) 2p	-0,63	52,6	45,16	32,38
Summe	501,53	501,68	512,76	505,33



NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-F2	10,61	8,17	-32,34	-4,52
Si1-F4*	8,49	5,97	-12,56	0,63
Si1-F3	8,22	10,61	-32,38	-4,52
Si1-F5*	5,98	8,5	-12,57	0,64
Si1-F4	10,61	8,17	-32,34	-4,52
Si1-F2*	8,49	5,97	-12,56	0,63
Si1-F5	8,22	10,61	-32,38	-4,52
Si1-F3*	5,98	8,5	-12,57	0,64
Si1-C6	-41,28	-41,33	4,3	-26,11
Si1-C10*	-14,41	-14,43	0,11	-9,58
Si1-C10	-41,28	-41,33	4,3	-26,11
Si1-C6*	-14,41	-14,43	0,11	-9,58
Si1(CR) 1s	494,94	494,94	494,94	494,94
Si1(CR) 2s	79,45	79,45	79,51	79,47
Si1(CR) 2p	55,73	57,32	52,67	55,24
Si1(CR) 2p	46,11	-102,69	44,24	-4,12
Si1(CR) 2p	-101,45	46,19	44,5	-3,59
F2(LP)	-21,00	-14,39	-6,7	-14,03
F3(LP)	-14,40	-20,97	-6,7	-14,02
F4(LP)	-21,00	-14,39	-6,7	-14,03
F5(LP)	-14,40	-20,97	-6,7	-14,02
Summe	481,99	482,34	507,93	490,75

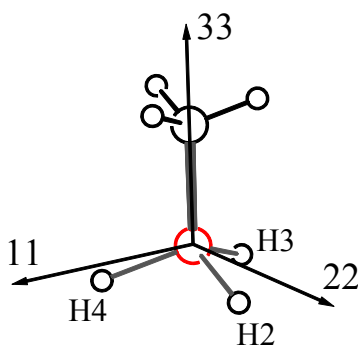
[SiMe₂F₄]²⁻ *cis*-Stellung der Methylgruppen



NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-F2	-11,17	-17,4	2,64	-8,64
Si1-F3	-9,29	-14,61	-12,14	-12,01
Si1-F4	-11,06	-17,35	2,66	-8,58
Si1-C5	-34,31	-20,88	-26,72	-27,31
Si1-C9	-30,40	-24,64	-27,9	-27,65
Si1-F13	-9,56	-14,84	-12,70	-12,37
Si1(CR) 1s	495,01	495,01	495,01	495,01

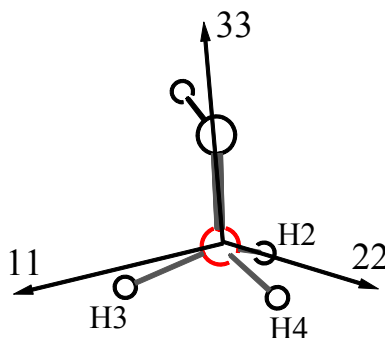
NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1(CR) 2s	79,34	79,36	79,3	79,33
Si1(CR) 2p	44,50	52,65	7,24	34,8
Si1(CR) 2p	52,67	45,22	-2,54	31,78
Si1(CR) 2p	-8,02	5,63	52,67	53,87
F2(LP)	-15,24	-11,42	0,81	-8,62
F3(LP)	-2,15	-2,52	-14,09	-6,25
F4(LP)	-15,31	-11,45	0,84	-8,64
F13(LP)	-2,05	-2,68	-13,56	-6,10
Summe	491,70	500,58	516,46	502,92

SiH₃Me



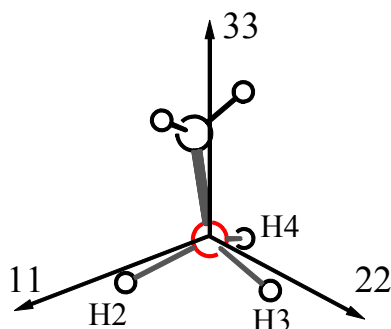
NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-H2	-81,07	-10,76	-81,48	-57,77
Si1-H3	-23,74	-68,12	-81,43	-57,76
Si1-H4	-32,95	-58,85	-81,46	-57,76
Si1-C5	-111,59	-111,6	7,14	-72,02
Si1(CR) 1s	494,14	494,14	494,14	494,14
Si1(CR) 2s	80,51	80,51	80,51	80,51
Si1(CR) 2p	-0,61	-0,61	52,68	17,15
Si1(CR) 2p	43,48	8,95	18,94	23,79
Si1(CR) 2p	8,95	43,48	18,92	23,78
Summe	386,75	386,77	453,07	408,86

SiH₃OH

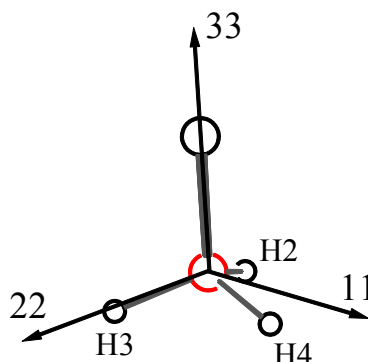


NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-H2	-44,53	-115,73	-87,33	-82,53
Si1-H3	-45,25	-115,04	-87,37	-82,55
Si1-H4	-149,68	-11,06	-83,83	-81,52
Si1-O5	-70,58	-74,12	4,35	-46,78
Si1(CR) 1s	494,07	494,07	494,07	494,07
Si1(CR) 2s	80,55	80,54	80,56	80,55
Si1(CR) 2p	10,87	12,04	52,59	25,17
Si1(CR) 2p	-11,85	52,63	21,28	20,69
Si1(CR) 2p	52,65	-10,15	22,32	21,61
O5(LP)	-20,14	-4,91	-2,18	-9,08
Summe	326,69	335,02	456,65	372,79

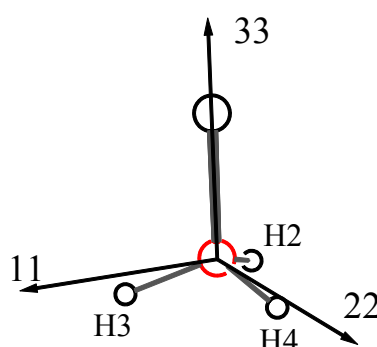
SiH₃NH₂



NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-H2	-34,75	-89,81	-76	-66,85
Si1-H3	-123,43	0,23	-93,08	-72,09
Si1-H4	-34,97	-89,61	-76,01	-66,86
Si1-N5	-98,93	-79,67	3,03	-58,52
Si1(CR) 1s	494,22	494,22	494,22	494,22
Si1(CR) 2s	80,39	80,41	80,42	80,4
Si1(CR) 2p	0,77	6,98	51,00	19,58
Si1(CR) 2p	52,66	-11,15	21,29	20,93
Si1(CR) 2p	-11,43	51,24	22,42	20,74
N5(LP)	-14,01	-6,27	-4,98	-8,42
Summe	349,61	366,94	461,07	392,54

SiH₃Cl

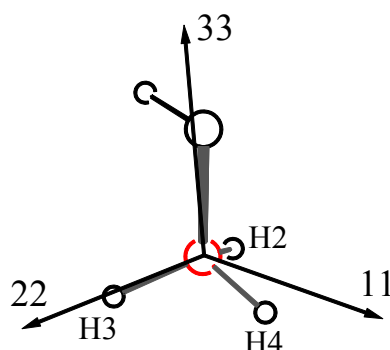
NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-H2	-124,28	-28,54	-90,48	-81,1
Si1-H3	-97,30	-56,04	-90,81	-81,38
Si1-H4	-8,48	-145,18	-90,91	-81,52
Si1-Cl5	-78,35	-78,38	5,14	-50,53
Si1(CR) 1s	493,88	493,88	493,88	493,88
Si1(CR) 2s	80,78	80,78	80,75	80,77
Si1(CR) 2p	17,32	17,32	52,61	29,08
Si1(CR) 2p	9,54	40,64	19,72	23,3
Si1(CR) 2p	40,64	9,55	19,72	23,3
Cl5(LP)	-9,30	-9,3	1,12	-5,83
Summe	339,83	339,88	435,61	371,77

SiH₃Br

NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-H2	-77,23	-71,54	-90,47	-79,75
Si1-H3	-14,17	-135,58	-90,86	-80,2
Si1-H4	-132,56	-16,73	-90,79	-80,03
Si1-Br5	-82,22	-82,24	5,4	-53,02
Si1(CR) 1s	493,85	493,85	493,85	493,85
Si1(CR) 2s	80,81	80,81	80,78	80,8

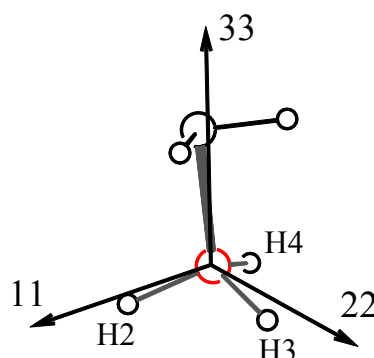
NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1(CR) 2p	15,07	15,08	52,6	27,58
Si1(CR) 2p	4,70	50,56	19,52	24,93
Si1(CR) 2p	50,56	4,71	19,53	24,93
Summe	342,11	342,14	435,53	373,26

SiH₃SH



NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-H2	-94,29	-34,32	-90,23	-72,95
Si1-H3	-94,38	-34,21	-90,25	-72,95
Si1-H4	-15,18	-108,11	-79,88	-67,73
Si1-S5	-101,10	-86	4,99	-60,7
Si1(CR) 1s	493,86	493,86	493,86	493,86
Si1(CR) 2s	80,79	80,79	80,77	80,78
Si1(CR) 2p	10,22	15,79	52,08	26,03
Si1(CR) 2p	52,59	8,30	19,79	26,89
Si1(CR) 2p	2,01	52,64	20,63	25,09
S5(LP)	-4,41	-10,75	-1,07	-5,41
Summe	344,59	390,60	442,97	392,72

SiH₃PH₂



NBO	σ_{11} -Anteil	σ_{22} -Anteil	σ_{33} -Anteil	Isotroper Wert
Si1-H2	-29,16	-73,39	-80,79	-61,11
Si1-H3	-102,29	-1,8	-89,79	-64,63
Si1-H4	-29,17	-73,38	-80,79	-61,11
Si1-P5	-113,14	-107,12	6,08	-71,39
Si1(CR) 1s	493,81	493,81	493,81	493,81
Si1(CR) 2s	80,82	80,82	80,82	80,82
Si1(CR) 2p	12,03	14,5	52,35	26,29
Si1(CR) 2p	52,64	14,95	19,29	28,96
Si1(CR) 2p	11,57	52,29	20,34	28,06
P5(LP)	4,75	-11,62	-2,3	-3,06
Summe	388,91	410,21	445,89	415,01

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101., verb. und stark erw. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**, S. 876, 930ff.
- [2] E. M. Carlisle, *Silicon*, in: *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements (Biochemistry of the Elements Vol.3)*, E. Frieden, Hrsg., Plenum, New York, London, **1984**, S. 257-291.
- [3] P. Tardent, *Meeresbiologie: Eine Einführung*, 3., unveränd. Aufl., Thieme, Stuttgart [u.a.], **2005**, S. 46, 47, 51, 52, 109, 110.
- [4] G. Pohnert, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3299-3301.
- [5] a) N. Calder, *The transistor, 1948-58*, in *The New Scientist* **1958**, 4 (86), 342-345; b) H. Hillmer, *Phys. Unserer Zeit* **2008**, 39 (6), 296-300.
- [6] K. Mertens, *Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologien und Praxis*, Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., München, **2011**.
- [7] Y. Nagao, T. Ooki, K. Kozawa, *Shikizai Kyokaishi* **2004**, 77, 51-56.
- [8] a) H. R. Allcock, *Introduction to materials chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2008**, S. 248ff, 255ff; b) H. Ito, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 172, 37-245.
- [9] a) H. R. Allcock, *Introduction to materials chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2008**, S. 157ff; b) R. Benedix, *Bauchemie – Einführung in die Chemie für Bauingenieure*, 2., überarb. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2003**, S. 278ff, 287, 297ff; c) Autorenkollektiv, *Werkstoffe des Maschinen-, Anlagen- und Apparatebaues*, W. Schatt, Hrsg., 4., überarb. Aufl., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1991**, S. 238ff, 333ff, 485ff.
- [10] W. Hinz, *Silikate – Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikatechnik*, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, **1970**.
- [11] H. R. Allcock, *Introduction to materials chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2008**, S. 185ff.
- [12] a) R. Tacke, S. Metz, *Chem. Biodiversity* **2008**, 5, 920-941; b) A. Sunderkötter, S. Lorenzen, R. Tacke, P. Kraft, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7404-7421, c) P. Kraft, A. Sunderkötter, R. Tacke (Givaudan SA), WO 2010/121979 A1, 28.10.2010.
- [13] a) S. Falgner, C. Burschka, S. Wagner, A. Böhm, J. O. Daiss, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, 28, 6059-6066; b) S. Dörrich, S. Falgner, S.

- Schweeberg, C. Burschka, P. Brodin, B. M. Wissing, B. Basta, P. Schell, U. Bauer, R. Tacke, *Organometallics* **2012**, *31*, 5903-5917.
- [14] a) R. Tacke, H. Zilch, *Endeavour, New Series* **1986**, *10*, 191-197; b) W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug Disc. Dev.* **2003**, *6*, 526-543.
- [15] a) R. Tacke, V. Müller, M. W. Büttner, W. P. Lippert, R. Bertermann, J. O. Daiß, H. Khanwalkar, A. Furst, C. Gaudon, H. Gronemeyer, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 1797-1802; b) J. B. G. Gluyas, C. Burschka, S. Dörrich, J. Vallet, H. Gronemeyer, R. Tacke, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6914-6929.
- [16] a) W. S. Sheldrick: *Structural chemistry of organic silicon compounds*, in: *The chemistry of organic silicon compounds*, Volume 1, Part 1, S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg., John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**, S. 227-304; b) M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky: *The structural chemistry of organosilicon compounds*, in: *The chemistry of organic silicon compounds*, Volume 2, Part 1, Z. Rappoport, Y. Apeloig, Hrsg., John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore, **1998**, S. 181-266.
- [17] R. Müller, C. Dathe: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *343*, 150-153.
- [18] a) R. J. P. Corriu, J. C. Young, *Hypervalent silicon compounds*, in: *The chemistry of organic silicon compounds*, Volume 1, Part 2, S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg., John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**, S. 1241-1288; b) D. Kost, I. Kalikhman, *Hypervalent silicon compounds*, in: *The chemistry of organic silicon compounds*, Volume 2, Part 2, Z. Rappoport, Y. Apeloig, Hrsg., John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore, **1998**, S. 1339-1445.
- [19] G. Klebe, K. Hensen, H. Fuess, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3125-3132.
- [20] J. Boyer, C. Brelière, F. Carrè, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 43-51.
- [21] Y. Nagao, F. Kimura, K. Kozawa, T. Uchida, *Shikizai Kyokaishi* **2002**, *75*, 415-420.
- [22] M. Nath, S. Goyal, S. Goyal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2000**, *30*, 1791-1804.
- [23] T. M. Aminabhavi, N. S. Biradar, S. B. Patil, V. L. Roddabasanagoudar, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *107*, 231-234.

- [24] M. Jain, S. Gaur, V. P. Singh, R. V. Singh, *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, *18*, 73-82.
- [25] V. Pestunovich, S. Kirpichenko, M. Voronkov, *Silatrane and their tricyclic analogs*, in: *The chemistry of organic silicon compounds*, Volume 2, Part 2, Z. Rappoport, Y. Apeloig, Hrsg., John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore, **1998**, S. 1447-1538.
- [26] J. K. Puri, R. Singh, V. K. Chahal, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1791-1840.
- [27] a) M. G. Voronkov, *Pure Appl. Chem.* **1966**, *13*, 35-59; b) M. G. Voronkov, G. Zelčan, . Lukevics, *Silizium und Leben: Biochemie, Toxikologie und Pharmakologie der Verbindungen des Siliziums*, Akademie-Verl., Berlin, **1975**; c) M. G. Voronkov, V. M. Dyakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 1-147.
- [28] a) U. Böhme, B. Günther, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 482-484; b) J. Wagler, E. Brendler, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 225-234; c) J. Weiß, B. Theis, S. Metz, C. Burschka, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3216-3228.
- [29] a) U. Böhme, S. Wiesner, B. Günther, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 806-809; b) S. Schlecht, M. Finze, R. Bertermann, W. Frank, A. Domann, M. Braun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1488-1492.
- [30] M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 30-37.
- [31] a) R. C. Burrows, J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4150-4156; b) G. N. Weinstein, M. J. ' Connor, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2104-2112; c) G. O. Carlisle, L. J. Theriot, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 2093-2096; d) L. A. Zyzyck, H. Frummer, J. F. Villa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 1653-1657; e) G. C. Percy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 2071-2073; f) G. C. Percy, H. S. Stenton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1255-1258; g) M. Aminabhavi, N. S. Biradar, G. V. Karajagi, W. E. Rudzinski, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *91*, 49-52; h) N. S. Biradar, V. L. Roddabasanagoudar, T. M. Aminabhavi, *Polyhedron* **1984**, *3*, 575-580; i) M. Singh, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **1985**, *15*, 235-246.
- [32] H. I. Beltrán, L. S. Zamudio-Rivera, T. Mancilla, R. Santillan, N. Farfán, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2291-2306.
- [33] a) D. E. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 485-490; b) E. Willstadter, T. A. Hamor, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1205-1206; c) A. E. Martell,

- B. Szpoganicz, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4199-4206; d) I. I. Mathews, P. A. Joy, S. Vasudevan, H. Manohar, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2181-2185.
- [34] D. E. Metzler, E. E. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 979-983.
- [35] G. L. Eichhorn, J. W. Dawes, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5663-5667.
- [36] a) D. E. Metzler, M. Ikawa, E. E. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 648-652; b) A. E. Martell, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 115-124; c) B. Szpoganicz, A. E. Martell, *Biochimie* **1989**, 71, 591-597.
- [37] a) J. Wagler, U. Böhme, E. Kroke, *Struct. Bond.* **2014**, 155, 29-106; b) A. A. Nikolin, V. V. Negrebetsky, *Russ. Chem. Rev.* **2014**, 83 (9), 848-883.
- [38] M. Nath, S. Goyal, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, 177, 447-463.
- [39] a) F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 380-388; b) I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 389-397.
- [40] a) M. Nath, R. Yadav, M. Gielen, H. Dalil, D. de Vos, G. Eng, *Appl. Organometal. Chem.* **1997**, 11, 727-736; b) N. Kobakhidze, N. Farfán, M. Romero, J. M. Méndez-Stivalet, M. G. Ballinas-López, H. Garcia-Ortega, O. Dominguez, R. Santillan, F. Sánchez-Bartéz, I. Gracia-Mora, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1189-1199.
- [41] a) Z. H. Chohan, M. Arif, M. Sarfraz, *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, 21, 294-302; b) S. M. Bagir-Zade, *Kimya Problemlari* **2008**, 1, 132-134; c) R. Singh, S. Joshi, A. K. Agrawal, *Int. J. ChemTech Res.* **2010**, 2, 728-732.
- [42] a) D. Heinert, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3257-3263; b) D. Dakternieks, T. S. B. Baul, S. Dutta E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **1998**, 17, 3058-3062; c) P. Gürkan, N. Sari, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **1999**, 29, 753-765; d) P. K. Panchal, M. N. Patel, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2004**, 34, 1277-1289.
- [43] ACD/Labs 6.00, Toronto (Canada), 2002.
- [44] a) H. L. Singh, M. Sharma, M. K. Gupta, A. K. Varshney, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* **1999**, 47, 103-110; b) S.-T. Chow, D. M. Johns, C. A. McAuliffe, D. J. Machin, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 22, 1-5.
- [45] İ. Şakıyan, N. Gündüz, T. Gündüz, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2001**, 31, 1175-1187.

- [46] H. Nitta, D. Yu, M. Kudo, A. Mori, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7969-7975.
- [47] İ. Şakıyan, . Loğoğlu, S. Arslan, N. Sari, N. Şakıyan, *BioMetals* **2004**, *17*, 115-120.
- [48] Y. Özcan, S. İde, İ. Şakıyan, . Logoglu, *J. Mol. Struct.* **2003**, *658*, 207-213
- [49] aus [48] zitierte Lit.: a) D. Higelin, H. Sixl, *Chem. Phys.* **1983**, *77*, 391-400; b) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, S. Flavian, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2041-2051.
- [50] G. Warncke, *Racemisierung versus Erhalt der Chiralität bei der Bildung von Komplexverbindungen aus chiralen Schiffbase-Liganden und Elementverbindungen der 4. Hauptgruppe*, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, **2010**.
- [51] Z. Rozwadowski, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 881-886.
- [52] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101., verb. und stark erw. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**, S. 1838-1841.
- [53] Persönliche Mitteilung, Struktur von G. Warncke nicht veröffentlicht.
- [54] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**, S. 55.
- [55] A. F. Al-Sayyab, A. Lawson, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 406-410.
- [56] a) M. Nath, R. Yadav, M. Gielen, H. Dalil, D. de Vos, G. Eng, *Appl. Organometal. Chem.* **1997**, *11*, 727-736; b) T. S. B. Baul, S. Dutta, C. Masharing, E. Rivarola, U. Englert, *Heteroat. Chem.* **2003**, *14*, 149-154; c) T. S. B. Baul, C. Masharing, E. Rivarola, F. E. Smith, R. Butcher, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 231-235; d) B. Le Guennic, S. Petit, G. Chastanet, G. Pilet, D. Luneau, N. B. Amor, V. Robert, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 572-577.
- [57] Z. H. Chohan, M. Arif, M. A. Akhtar, C. T. Supuran, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2006**, 1-13.
- [58] R. J. Rao, R. Soneja, L. V. Shastry, S. Sharma, H. P. S. Chauhan, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **1994**, *24*, 995-1012.
- [59] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6., überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2002**, S. 166, 167.
- [60] a) J. P. Tandon, S. R. Gupta, R. N. Prasad, *Monatsh. Chem.* **1976**, *107*, 1379-1389; b) R. V. Singh, J. P. Tandon, *J. Prakt. Chem.* **1979**, *321*, 683-690; c) S.

- V. Singh, R. V. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1987**, *17*, 947-960; d) U. Böhme, I. C. Foehn, *Acta Cryst.* **2007**, *C63*, o613-o616.
- [61] a) R. V. Singh, J. P. Tandon, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 2065-2067; b) R. V. Singh, J. P. Tandon, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1979**, *9*, 121-137; c) R. V. Singh, R. K. Bansal, J. P. Tandon, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 921-923.
- [62] a) T. N. Srivastava, A. K. S. Chauhan, M. Agarwal, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 896-897; b) R. Tiwari, G. Srivastava, R. C. Mehrotra, A. J. Crowe, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *111*, 167-170; c) N. B. Sharma, A. Singh, R. C. Mehrotra, *Main Group Met. Chem.* **2004**, *27*, 191-198; d) L. S. Zamudio-Rivera, R. George-Tellez, G. López-Mendoza, A. Morales-Pacheco, E. Flores, H. Höpfl, V. Barba, F. J. Fernández, N. Cabirol, H. I. Beltrán, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5370-5378.
- [63] a) R. N. Prasad, J. P. Tandon, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1973**, *3*, 157-165; b) J. K. Koacher, J. P. Tandon, R. C. Mehrotra, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* **1980**, *19*, 445-448.
- [64] F. Uhlig, U. Hermann, H. Marsmann, *²⁹Si NMR-Database*, Graz, Paderborn, 2008.
- [65] a) R. N. Prasad, J. P. Tandon, *Indian J. Chem.* **1973**, *11*, 366-368; b) R. V. Singh, J. P. Tandon, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Phys., Theor. Anal.* **1978**, *16*, 1062-1065.
- [66] a) N. B. Sharma, A. Singh, R. C. Mehrotra, *Main Group Met. Chem.* **2005**, *28*, 159-166; b) N. B. Sharma, A. Singh, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* **2006**, *45*, 2638-2643.
- [67] L.-J. Tian, H.-J. Yang, X.-L. Zheng, Y.-X. Sun, Z.-H. Ni, B.-C. Qian, *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)* **2009**, *25*, 1205-1211.
- [68] L.-J. Tian, H.-J. Yang, W. Wang, Z.-H. Ni, *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)* **2009**, *28*, 663-668.
- [69] T. S. B. Baul, C. Masharing, R. Willem, M. Biesemans, M. Holčapek, R. Jirásko, A. Linden, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3080-3094.
- [70] J.-T. Wang, Y.-W. Zhang, Y.-M. Xu, Z.-W. Wang, *Youji Huaxue (Chin. J. Org. Chem.)* **1993**, *13*, 289-292.
- [71] R. Ding, J. Zhu, D. Zhang, A. Ling, H. Yin, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m1242.

- [72] J. Wang, X. Yang, J. Cheng, Y. Xu, B. Liu, H. Wang, D. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3889-3891.
- [73] a) F. E. Smith, R. C. Hynes, T. T. Ang, L. E. Khoo, G. Eng, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 1114-1120; b) H.-D. Yin, Q.-B. Wang, S.-C. Xue, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2480-2485.
- [74] R.-F. Ding, J. Zhu, D.-D. Zhang, H.-D. Yin, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m3158-3159.
- [75] H. D. Yin, Q. B. Wang, *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, *18*, 493.
- [76] T. S. B. Baul, C. Masharing, G. Ruisi, R. Jirásko, M. Holčapek, D. de Vos, D. Wolstenholme, A. Linden, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4849-4862.
- [77] Y.-Q. Dang, H.-J. Yang, L.-J. Tian, *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)* **2012**, *31*, 479-484.
- [78] U. Böhme, J. Haushälter, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 35-37.
- [79] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [80] P. F. Kaiser, J. M. White, C. A. Hutton, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16450-16451.
- [81] a) V. Vergopoulos, W. Pribsch, M. Fritzsche, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1844-1849; b) R. Fulwood, H. Schmidt, D. Rehder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1443-1444; c) M. Ebel, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *356*, 210-214; d) C.-T. Chen, J.-S. Lin, J.-H. Kuo, S.-S. Wenig, T.-S. Cuo, Y.-W. Lin, C.-C. Cheng, Y.-C. Huang, J.-K. Yu, P.-T. Chou, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4471-4474; e) M. Ebel, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7083-7090; f) L. Bian, L. Li, Q. Zhang, D. Wang, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m1051; g) L. Li, Z. Guo, Q. Zhang, T. Xu, D. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1166-1169; h) L. Bian, L.-Z. Li, X. Wang, L. Huang, X.-W. Pu, J.-F. Dong, *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)* **2011**, *27*, 649-654.
- [82] a) H. Bian, F. Huang, X. Yang, Q. Yu, H. Liang, *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 802-809; b) Q.-L. Peng, G.-Q. Zhao, L.-H. Chen, L.-W. Xue, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m1127-m1128; c) S. Y. New, X. Wu, S.-Q. Bai, L. L. Koh, T. S. A. Hor, F. Xue, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4228-4235.
- [83] a) W. Maniukiewicz, M. Bukowska-Strzyżewska, *Acta Cryst.* **2001**, *C57*, 889-890; b) Z. Qiu, L. Li, Y. Liu, T. Xu, D. Wang, *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, m745-m746; c) J. Li, Z. Guo, L. Li, D. Wang, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m516; d) S. Y.

- New, Y. Thio, L. L. Koh, T. S. A. Hor, F. Xue, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2114-2122; e) L. Li, J. Dong, J. Li, B. Jing, D. Wang, *Transition Met. Chem.* **2011**, *36*, 289-295.
- [84] a) R. A. Schroeder, J. L. Bada, *Earth Sci. Rev.* **1976**, *12*, 347-391; b) R. Grigg, H. Q. N. Gunaratne, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4457-4460; c) G. G. Smith, T. Sivakua, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 627-634; d) S. Yamada, C. Hongo, R. Yoshioka, I. Chibata, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 843-846.
- [85] G. Warncke, U. Böhme, B. Günther, M. Kronstein, *Polyhedron* **2012**, *47*, 46-52.
- [86] S. Schlecht, W. Frank, M. Braun, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2011**, *186*, 1585-1594.
- [87] E. Brendler, E. Wächtler, J. Wagler, *Organometallics* **2009**, *28*, 5459-5465.
- [88] a) S. Yu. Bylikin, E. P. Kramarova, S. A. Pogozhikh, A. G. Shipov, Vad. V. Negrebetsky, Yu. E. Ovchinnikov, Yu. I. Baukov, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1720-1729; b) M. Yamamura, H. Takizawa, N. Sakamoto, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 7049-7052.
- [89] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 7., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2011**, S. 175ff, Online-Ressource.
- [90] H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 876-881.
- [91] F. E. Smith, L. E. Khoo, N. K. Goh, R. C. Hynes, G. Eng, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2041-2047.
- [92] G. H. Shahverdizadeh, S. W. Ng, E. R. T. Tiekink, B. Mirtamizdoust, *Acta Cryst.* **2012**, *E68*, m246-m247.
- [93] L. E. Khoo, Y. Xu, N. K. Goh, L. S. Chia, L. L. Koh, *Polyhedron* **1997**, *16*, 573-576.
- [94] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **1895**, *286*, 119-143.
- [95] C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9811-9820.
- [96] A. I. Kitajgorodskij, *Organičeskaja Kristallochimija*, Moskva, Izd. Akademii nauk SSSR, **1955**, S. 131ff.
- [97] a) A. Schwarzer, L. E. H. Paul, U. Böhme, *Acta Cryst.* **2013**, *C69*, 1336-1339; b) A. G. Davies, P. J. Smith, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon Press, Oxford, **1982**, Vol. 2, 548.

- [98] E. Labisbal, L. Rodríguez, A. Vizoso, M. Alonso, J. Romero, J.-A. García-Vázquez, A. Sousa-Pedrares, A. Sousa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2107-2114.
- [99] a) U. Böhme, S. Fels, *Acta Cryst.* **2010**, C66, o202-o205; b) J. Wagler, *Organometallics* **2007**, 26, 155-159.
- [100] a) O. Seiler, C. Burschka, S. Metz, M. Penka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7379-7386; b) O. Seiler, C. Burschka, T. Fenske, D. Troegel, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5419-5424; c) B. Theis, S. Metz, F. Back, C. Burschka, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1309-1312.
- [101] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, New York, **1987**, S. 55ff (in: *Physikalische organische Chemie*, hrsg. von M. Klessinger, VCH, Weinheim, New York, Bd. 2).
- [102] A. A. Diamantis, J. M. Gulbis, M. Manikas, E. R. T. Tiekink, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, 150-151, 251-259.
- [103] D. C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**.
- [104] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
- [105] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244-13249.
- [106] a) N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 560-571; b) C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6630-6636.
- [107] A. G. Yurieva, O. K. Poleschchuk, V. D. Filimonov, *J. Struct. Chem.* **2008**, 49, 548-552.
- [108] a) A. M. Pirani, H. P. A. Mercier, D. A. Dixon, H. Borrmann, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4823-4829; b) S. Schmatz, C. Ebker, T. Labahn, H. Stoll, U. Klingebiel, *Organometallics* **2003**, 22, 490-498; c) G. Barone, A. Silvestri, G. Ruisi, G. La Manna, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6185-6191.
- [109] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926, b) F. Weinhold, E. D. Glendening, *NBO 6.0 Program Manual: Natural Bond*

- Orbital Analysis Programs*, Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, WI, **2013**.
- [110] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2001, S. 230-232.
- [111] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2005**, S. 23-32.
- [112] J. C. Facelli, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2011**, 58, 176-201.
- [113] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 6021-6030.
- [114] S. M. Bachrach, *Computational Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2007**, S. 33-34.
- [115] a) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789-807; b) K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251-8260.
- [116] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [117] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J.

- Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [118] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.G.*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001.
- [119] W. Makulski, *J. Mol. Struct.* **2013**, *1036*, 168-173.
- [120] J. Mason, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1993**, *2*, 285-288.
- [121] J. Wagler, U. Böhme, E. Brendler, S. Blaurock, G. Roewer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2907-2913.
- [122] K. Singh, P. Puri, Y. Kumar, C. Sharma, K. R. Aneja, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2011**, 1-10.
- [123] S. Herzog, J. Dehnert: *Z. Chem.* **1964**, *4*, 1-11.
- [124] A. Thaqi, A. McCluskey, J. L. Scott, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6962-6964.
- [125] J. W. Patterson, W. R. Brode, *Arch. Biochem.* **1943**, *2*, 247-257.
- [126] T. Shiraiwa, K. Shinjo, Y. Masui, A. Ohta, H. Natsuyama, H. Miyazaki, H. Kurokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3741-3742.
- [127] R. M. Suárez, J. P. Sestelo, L. A. Sarandeses, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3584-3587.
- [128] Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals. Aldrich Chemical: Milwaukee, WI, 2007-2008; S. 1643.
- [129] H. Kunz, W. Pfrengle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 651-652.
- [130] J. R. Harding, R. A. Hughes, N. M. Kelly, A. Sutherland, C. L. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 3406-3416.
- [131] C. L. Kelly, K. W. M. Lawrie, P. Morgan, C. L. Willis, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 8001-8005.

- [132] E. A. Williams, *NMR spectroscopy of organosilicon compounds*, in: *The chemistry of organic silicon compounds*, Volume 1, Part 1, S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg., John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**, 511-554.
- [133] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6., überarbeitete Auflage, Stuttgart, New York, Georg Thieme Verlag, **2002**.
- [134] *ACD Labs 6.0*, Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Canada.
- [135] *MestReNova*, Version 7.1.2-10008, Mestrelab Research S. L., 2012.
- [136] K. Eichele, *HBA – Graphical Herzfeld Berger Analysis*, Version 1.7.3, Universität Tübingen, **2012**.
- [137] *Dm2011* Release 20110512; D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, 70-76.
- [138] D. Fenzke, *HBMAS*, Universität Leipzig, 1989.
- [139] J. Hoffmann, *Taschenbuch der Messtechnik*, 6., aktualis. Aufl., Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., München, **2011**, S. 285.
- [140] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView*, Version 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2009**.
- [141] S. Fels, *Synthese, Struktur und Eigenschaften von Siliciumkomplexen mit 2-Oxybenzaldehyd(2'-oxyphenyl)imin-Liganden* („Salop“-Siliciumkomplexe), Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, **2008**.
- [142] E. Yu. Lurie, E. M. Mosina, A. A. Efremova, A. P. Kaplun, V. I. Shvets, *Russ. J. Bioorg. Chem.* **1995**, 21, 520-523.
- [143] İ. Şakıyan, H. Yılmaz, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2003**, 33, 971-983.
- [144] T. S. B. Baul, C. Masharing, G. Ruisi, R. Jirásko, M. Holčápek, D. de Vos, D. Wolstenholme, A. Linden, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4849-4862.
- [145] T. S. B. Baul, S. Basu, D. de Vos, A. Linden, *Invest. New Drugs* **2009**, 27, 419-431.
- [146] a) R. K. Sharma, R. V. Singh, J. P. Tandon, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1979**, 9, 519-537; b) J. K. Koacher, J. P. Tandon, R. C. Mehrotra, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, 41, 1409-1414.

- [147] T. S. B. Baul, S. Dutta, E. Rivarola, M. Scopelliti, S. Choudhuri, *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 947-953.

8 Danksagung

Hiermit spreche ich meinen herzlichsten Dank all den Menschen aus, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben.

Zudem möchte ich mich besonders bei meinem Betreuer PD Dr. Uwe Böhme für die interessante Aufgabenstellung und die stets gewährte Unterstützung bedanken. Die sehr gute Betreuung, die Hilfe wie auch die Ratschläge bei auftretenden Problemen halfen stets diese Arbeit voranzutreiben. Bei Prof. Dr. Edwin Kroke und Prof. Dr. Monika Mazik bedanke ich mich herzlich für die angenommene Gutachtertätigkeit.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie für das angenehme Arbeitsklima danken. Mein besonderer Dank gilt Dr. Erica Brendler für die angefertigten Festkörper-NMR-Spektren. Dr. Uwe Böhme danke ich ebenfalls für die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalysen sowie für die sehr geduldige Einführung in quantenchemische Berechnungen. Zudem danke ich Betty Günther für die Anfertigung der zahlreichen IR- und UV/Vis-Spektren und Ute Groß für die Durchführung der Elementaranalysen. Bei Jana Eckstein, Dr. Katrin Krupinski, Beate Kutzner, Dana Schmidt, Dr. Gisela Warncke und Dr. Conny Wiltzsch bedanke ich mich für die Vielzahl an aufgenommenen NMR-Spektren.

Für die finanzielle Unterstützung in Form eines Landesstipendiums danke ich dem Land Sachsen.

Mein allergrößter Dank gilt jedoch meiner gesamten Familie, vor allem gewährten mir meine Kinder genügend Ablenkung neben dem Arbeitsalltag.

9 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

PD Dr. Uwe Böhme

Dr. Erica Brendler

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht:

- (1) A. Schwarzer, S. Fels, U. Böhme, “*Two reversible enantiotropic phase transitions in a pentacoordinate silicon complex with an O,N,O'-tridentate valinate ligand*”, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 511-516.
- (2) U. Böhme, S. Fels, “*A new type of chiral pentacoordinated silicon compounds with azomethine ligands made from acetylacetone and amino acids*”, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 406, 251-255.
- (3) U. Böhme, S. Fels, “*Enantiomerically pure and racemic dimethyl{N-[(2-oxidonaphthalen-1-yl- κ O)methylidene]valinato- κ^2 N,O}-tin(IV)}*”, *Acta Cryst.* **2013**, C69, 44-46.

Sabine Fels

Freiberg, den 30. September 2015

10 Liste der Publikationen, Vorträge und Poster

Publikationen:

Direkt diese Arbeit betreffende Publikationen

A. Schwarzer, S. Fels, U. Böhme, “Two reversible enantiotropic phase transitions in a pentacoordinate silicon complex with an *O,N,O'*-tridentate valinate ligand”, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 511-516.

U. Böhme, S. Fels, *A new type of chiral pentacoordinated silicon compounds with azomethine ligands made from acetylacetone and amino acids*, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 406, 251-255.

U. Böhme, S. Fels, *Enantiomerically pure and racemic dimethyl{N-[(2-oxidonaphthalen-1-yl- κ O)methylidene]valinato- κ^2 N,O}-tin(IV)*, *Acta Cryst.* **2013**, C69, 44-46.

Nicht direkt diese Arbeit betreffende Publikationen

U. Böhme, S. Fels, *Pentacoordination versus tetracoordination in silicon derivatives of an *O,N,O'*-tridentate ligand*, *Acta Cryst.* **2010**, C66, o202-o205.

U. Böhme, S. Fels, *6-(2-Hydroxyanilinomethylene)-4-nitrocyclohexa-2,4-dien-1-one*, *Acta Cryst.* **2008**, E64, o178.

U. Böhme, S. Fels, *6-[(5-tert-Butyl-2-hydroxyanilino)methylene]cyclohexa-2,4-dienone*, *Acta Cryst.* **2008**, E64, o14.

Vorträge:

S. Fels, *Synthese und Charakterisierung von Silicium- und Zinnkomplexen mit *O,N,O'*-Schiffbase-Liganden*, Deutsch-Österreichischer Mitarbeiter-Workshop Hauptgruppenelementchemie, Graz (Österreich), 23.09. - 25.09.2011.

S. Fels, *Synthese, Struktur und Eigenschaften von Siliciumkomplexen mit 2-Oxybenzaldehyd(2'-oxyphenyl)imin-Liganden („Salop“-Siliciumkomplexe)*, Verteidigung der Diplomarbeit, 05.03.2008.

Poster:

S. Fels, E. Brendler, U. Böhme, *Synthesis and structural studies of silicon and tin complexes with O,N,O' Schiff base ligands*, ISOS XVI. International Symposium on Silicon Chemistry, Hamilton, Ontario (Canada), 13.08. - 18.08.2011.

U. Böhme, E. Brendler, S. Fels, *Donor- und akzeptorsubstituierte (O,N,O')-Liganden am Silicium*, 14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, Garching/ München (Deutschland), 08.10. - 10.10.2008.